R. Dadgari.

Bordeaux. 1974.

EXTRAIT

annales du tabac
Paris France

11

1974 section 2

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0032

Contribution à l'étude de l'influence exercée par certains constituants chimiques sur la combustibilité des tabacs (*)

Study of the influence exerted by some chemical constituents on tobacco combustibility

Beitrag zum Studium des, von gewissen chemischen Bestandteilen ausgeübten Einflusses auf die Glimmfähigkeit des Tabaks

К изучению влияния некоторых химических компонентов на горючесть табака

par Rachid Dadgari

Рашид Дадгари

(*) Ce texte a été présenté comme Mémoire de thèse de Docteur-Ingénieur à l'Université de Bordeaux I, 1974.

Summary

Experiments using models of cellulose, tobacco powders and extracts, show that there are three types of substances : the first improve tobacco combustibility, the second reduce combustion, and the third have no action at all.

The substances which exert a positive action are water soluble : they are mainly organic acids linked to potassium (or sodium) ; potassium (or sodium) nitrate and phosphates are also effective. Potassium plays a fundamental part : this element can be replaced only by sodium. Water soluble alkalinity appears to be the most reliable test to give an overall appreciation of the constituents which exert a positive action.

The substances which reduce tobacco combustibility are mainly nitrogenous substances with a low molecular weight, proteins and soluble sugars :

— The inhibiting effect of the nitrogenous compounds increases with their molecular weight and decreases when acid functional groups are present on the molecules enabling them to form salts with potassium : the fixation of ammonium on the organic acids is enough to cause an inhibiting effect ; the molecules which contain an amide functional group have an irreversible negative effect. Therefore, it can be supposed that the improvement of combustibility which is observed during fermentation is partly due to disamination processes.

— The inhibiting properties of sugars are related to the size of the molecules ; the simplest compounds are the most active. Macromolecular build-ups are without any action.

A number of compounds have no noticeable direct effect on combustibility ; they are mainly represented by lipid compounds, cellulose, polyphenols, brown pigments, organic acids either free or linked to calcium and magnesium, potassium chloride and sulphates. The fact that these substances belong to the group which seems to exert no direct action doesn't imply that they can be overlooked. The absorption of chlorides in excessive quantitties is enough to destroy the capacity of the tobacco to keep burning, by reducing its content in organic acids linked to potassium. On the other hand, the formation of brown pigments could improve combustibility by neutralising some forms of nitrogen which previously exerted an inhibiting effect.

The physical characteristics of the leaves, too have an influence on the fire holding capacity of tobacco. That is why, it seems difficult to translate exactly combustibility by a formula based solely upon chemical terms.

Zusammenfassung

An Hand von technischen Experimenten, welche Zellulosenmustern und Tabak, Pulver und Extrakten ins Werk setzen, zeigt der Verfasser, dass es drei Kategorien von Substanzen gibt. Die erste erlaubt dem Tabak zu brennen, die zweite hemmt die Verbrennung, die letzte bleibt ohne Einfluss.

Die, einen günstigen Einfluss ausübenden Substanzen sind wasserlöslich. Sie sind wesentlich vertreten durch die organischen, mit Kali oder Natrium verbundenen Säuren : Kalinitrat, Kali = oder Natriumphosphate sind desgleichen wirksam. Die Rolle des Kalis ist wesentlich : dieses Element kann nur durch Natrium ersetzt werden. Die wasserlösliche Alkalinität scheint das fähigste Kriterium zu sein, um die Bestandteile, die eine positive Wirkung ausüben, im Ganzen zu bewerten.

Die Stoffe, welche, die Verbrennung hemmen, sind durch stickstoffhaltige Substanzen von geringen Molekulargewicht, Proteine und lösliche Zuckerarten vertreten :

— Die hemmende Wirksamkeit der Stickstoffverbindungen wächst mit ihrem Molekulargewicht an, une nimmt ab, wenn die Anwesenheit von Säurefunktionen auf die Moleküle ihnen erlaubt, mit dem Kali Salze zu ergeben : die Festsetzung von Ammonium auf den organischen Säuren genügt, ihnen eine hemmende Wirkung zu verleihen ; die Moleküle mit amider Funktion besitzen einen negativen, nicht rückfälligen Einfluss.

Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass die Verbesserungen der Glimmfähigkeit, die man im Verlauf der Gärung bemerkt, zum Teil Desaminationsverfahren zuzuschreiben sind.

— Die Hemmwirkungen der Zuckerarten sind an die Grösse der Moleküle gebunden : die einfachsten Zusammensetzungen sind die wirksamsten. Die grossmolekularen Strukturen bleiben ohne Wirkung.

Eine gewisse Anzahl von Zusammensetzungen üben keine fühlbare, direkte Wirkung auf die Glimmfähigkeit aus : ihre Vertreter sind die Zusammengesetzten Fettkörper, die Zellulose ; die Polyphenole, die braunen Pigmente, die freien, oder an Kalzium oder Magnesium gebundenen organischen Säuren, die Kalichlorüre oder Sulfate. Ihre Zugehörigkeit zur Gruppe der neutralen Substanzen bedeutet nicht notwendigerweise, dass sie kein Interesse aufweisen : so genügt das Eindringen von Chlorüren in übermässigen Mengen dazu, die Glimmfähigkeit des Tabaks aufzuheben, indem sie den Gehalt der, an Kali gebundenen organischen Säuren herabsetzt, dagegen könnte die Bildung brauner Pigmente die Glimmfähigkeit verbessern, indem sie den Einfluss gewisser Stickstofformen aufheben, die anfänglich eine Hemmwirkung ausübten.

Die physischen Eigentümlichkeiten der Blätter übt gleichfalls einen Einfluss auf die Glimmfähigkeit aus. Aus diesem Grunde scheint es schwierig zu sein, die Glimmfähigkeit mittels einer, nur auf chemischen Kriterien beruhenden Formel wiederzugeben.

Резюме

При помощи экспериментальных методов, исподьзующих модели целлюлозы, табачные порошоки и э кстракты, автор выявляет существование трех категорий веществ: первые позволяют табаку гореть, вторые — угнетают горение, последние не оказывают никакого действия.

Вещества, оказывающие благоприятное действие — водорастворимые: они представлены главным образом органическими кислотами, связанными с калием (или с натрием); нитрат и фосфаты калия (или натрия) также эффективны. Калий играет основную роль: этот элемент заменим только натрием. Водорастворимая щелочность — критерий, который лучше всего позволяет полное определение компонентов, оказывающих положительное действие.

Вещества, которые подавляют горение, представлены азотистыми низкомолекулярными соединениями, белками и растворимыми сахарами:

— Тормозящее действие азотистых веществ возрастает с увеличением молекулярного веса и ослабляется при наличии кислотной функции на молекуле, позволяющей образование солей с калием: соединение калия с органическими кислотами достаточно для развития тормозящего действия; молекулы, имеющие амидофункцию обладают отрицательным необратимым действием. По этим причинам, улучшения горючести, которые наблюдаются во время ферментации, являются отчасти результатом процессов дезаминирования.
— Тормозящие свойства сахаров связаны с величниой молекулы; самые простые соединения являются самыми активными. Макромолекулярные структуры не оказывают никакого влияния.

Некоторые соединения не оказывают существенного прямого влияния на горючесть; они представлены липоидными соединениями, целлюлоэой, полифенолами, бчрыми пигментами свободными и связанными с кальцием и с магнием органическими кислотами, хлористым калием и сульфатами калия. Тот факт, что эти вещества относятся к группе нейтральных соединений не означает, что они не представляют интереса: например, табак утрачивает способность поддерживать горение при наличии избыточных количеств хлоридов, которые снижают содержание связанных с калием органических кислот; образование бурых пигментов могло-бы наоборот улучшить горючесть, инактивируя некоторые формы азота, которые первоначально оказывали ингибирующее действие.

Физические характеристики листьев также оказывают влияние на горючесть табака. По этой причине, точное выражение горючести при помощи формулы, основанной только лишь на химических критериях, представляется трудным.

Résumé

A l'aide de techniques expérimentales mettant en œuvre des modèles de cellulose, des poudres et des extraits de tabac, l'auteur montre qu'il existe trois catégories de substances : les premières permettent au tabac de brûler, les secondes entravent la combustion, les dernières n'exercent aucune action.

Les substances qui exercent une action favorable sont hydrosolubles : elles sont représentées essentiellement par les acides organiques liés au potassium (ou au sodium) ; le nitrate et les phosphates de potassium (ou de sodium) sont également efficaces. Le rôle du potassium est fondamental : cet élément ne peut être remplacé que par le sodium. L'alcalinité hydrosoluble apparaît comme le critère le plus apte à apprécier globalement les constituants qui exercent une action positive.

Les substances qui entravent la combustion sont représentées par les substances azotées de faible poids moléculaire, les protéines et les sucres solubles :

— L'activité inhibitrice des composés azotés croît avec leur poids moléculaire et diminue lorsque la présence de fonctions acides sur les molécules leur permet de donner des sels avec le potassium : la fixation d'ammonium sur les acides organiques suffit à leur conférer un effet inhibiteur ; les molécules possèdant une fonction amide ont une influence négative irréversible. Pour ces raisons, on peut supposer que les améliorations de la combustibilité que l'on observe au cours de la fermentation sont dues en partie à des processus de désamination.

— Les propriétés inhibitrices des sucres sont liées à la taille des molécules ; les composés les plus simples sont les plus actifs. Les édifices macromoléculaires sont sans action.

Un certain nombre de composés n'ont pas d'effet direct sensible sur la combustibilité ; ils sont représentés par les composés lipidiques, la cellulose, les polyphénols, les pigments bruns, les acides organiques libres ou liés au calcium et au magnésium, le chlorure et les sulfates de potassium. Leur appartenance au groupe des substances neutres ne signifie pas nécessairement qu'ils sont dénués d'intérêt : c'est ainsi que la pénétration des chlorures en quantités excessives suffit à supprimer l'aptitude à tenir le feu des tabacs, en abaissant la teneur en acides organiques liés au potassium ; la formation des pigments bruns, par contre, pourrait améliorer la combustibilité en inactivant certaines formes d'azote qui exerçaient primitivement une action inhibitrice.

Les caractéristiques physiques des feuilles ont également une influence sur l'aptitude des tabacs à tenir le feu. Pour cette raison il paraît difficile de traduire fidèlement la combustibilité par une formule reposant uniquement sur des critères chimiques.

Introduction

De tous les paramètres utilisés par les experts pour apprécier la valeur des tabacs secs, la combustibilité est probablement le plus important : l'utilisation du tabac comme produit à fumer impose que cette matière première soit combustible ; il existe d'autre part une relation positive entre l'aptitude du tabac à tenir le feu et sa valeur marchande. La combustibilité reflète dans une certaine mesure la composition chimique de la feuille ; de nombreux travaux ont en effet montré que la combustibilité est liée positivement à la teneur en potassium et négativement aux teneurs en chlore et en azote. Or ces trois éléments exercent une influence marquée sur la couleur et l'aspect des tabacs après séchage. Une teneur élevée en potassium favorise l'apparition de teintes rouges claires uniformes ; au contraire un enrichissement en chlore conduit à des produits ternes et hygroscopiques ; les tabacs riches en azote conservent les caractères de tabacs non mûrs, bronzés et noirâtres, après fermentation. Cette relation positive existant entre qualité et combustibilité, résulte également de l'influence directe des caractéristiques de la combustion sur la composition de la fumée. La température des zones en ignition s'élève lorsque s'améliore la combustibilité des tabacs : il en résulte, dans la fumée, une diminution de la teneur en particules solides et en produits d'oxydation incomplète ; pour cette raison les tabacs combustibles produisent au cours de la combustion moins de goudrons que les tabacs peu combustibles. L'élévation de la température conduit d'autre part à une meilleure volatilisation des produits aromatiques dans les zones proches des points de combustion, ce qui influe favorablement sur les sensations physiologiques du fumeur.

Après avoir exposé l'ensemble des acquisitions relatives à la connaissance des facteurs qui affectent la combustibilité des tabacs, et procédé à une étude critique de ces résultats, nous définirons le but de notre travail et les méthodes retenues pour le mener à son terme.

Historique

La combustibilité caractérise l'aptitude du tabac à se consumer lentement après allumage. Le plus généralement on mesure la combustibilité soit sur les feuilles de tabac sec, soit sur les produits finis. Le système d'allumage peut être constitué suivant les cas, par une lampe à alcool, par une pointe ou une plaque incandescentes.

Mesures sur la feuille : le plus souvent les acheteurs cotent à vue ; leur appréciation aboutit à l'attribution d'une note variant de 0 à 100, fonction, pour l'essentiel, de la surface de limbe brûlé. Pour des travaux de recherche on mesure la durée de combustion au chronomètre. Les résultats sont alors reproductibles et permettent une exploitation statistique.

Mesures sur les produits finis : il s'agit principalement de déterminations effectuées sur des cigarettes. Les cigarettes sont piquées sur des aiguilles dans une enceinte qui uniformise les conditions de combustion. On note soit le temps écoulé jusqu'à l'extinction, soit le temps de combustion d'une certaine longueur ou d'un certain poids, soit le temps nécessaire pour obtenir une perte de poids déterminée.

Les facteurs qui affectent la combustibilité des tabacs en feuilles

La combustibilité varie en fonction du taux d'humidité et des caractéristiques physiques des feuilles ; le niveau d'insertion des feuilles sur la tige, le mode de récolte et de séchage, et certaines pratiques culturales comme l'écimage modifient également l'aptitude à tenir le feu des tabacs.

Le taux d'humidité des feuilles

Il existe une relation inverse entre le taux d'humidité des feuilles et le temps de combustion : Geneve (1966 non publié) a montré que cette influence négative est d'autant plus forte que les tabacs brûlent mieux.

Pour les tabacs de capes, Coolhaas (1930) a établi que le logarithme de la durée de combustion est inversement proportionnel au taux d'humidité de la feuille.

Les caractéristiques physiques des feuilles

Les travaux de Coolhaas (1930-1934), Johnson (1944) et Peterson (1963) n'ont pas permis d'établir des relations entre l'aptitude des tabacs à tenir le feu et la structure anatomique de la feuille. On admet néanmoins que les feuilles fines, à tissu riche en air, brûlent mieux que les feuilles épaisses ; les travaux de Ivanov (1973) confirment ces observations empiriques : cet auteur montre en effet que la porosité de la feuille est en relation étroite avec l'aptitude des tabacs à brûler.

L'étage foliaire ; le degré de maturité des feuilles ; le mode de récolte

Tous les expérimentateurs ont constaté que la combustibilité diminue des feuilles basses aux feuilles hautes. Chouteau et Loche (1969) ont observé que les écarts entre étages sont d'autant plus faibles que le nombre de feuilles conservées sur la plante est élevé. Johnson (1944) estime que la meilleure combustibilité des feuilles inférieures n'est pas due à une « maturité » plus avancée, mais à des différences dans les caractéristiques physiques et chimiques des tabacs ; par ailleurs il n'existe pas de relation entre la durée de végétation et la combustibilité.

La récolte en tige donne des produits plus homogènes et plus combustibles que la récolte en feuilles (Deletang et coll. 1971). Des différences dans la composition chimique, résultant de l'état physiologique des feuilles à la récolte (récolte échelonnée en feuilles) ou de migrations se produisant lors de la dessiccation entre les feuilles et la tige (récolte en tiges) peuvent expliquer ces particularités.

L'écimage

L'écimage entraîne une diminution de la combustibilité des tabacs en provoquant l'épaississement des tissus et en accentuant les écarts existant entre les caractéristiques physiques et chimiques des étages foliaires (Chouteau et Loche 1969 ; Deletang 1969-1971).

Relations entre la combustibilité et les caractéristiques chimiques du tabac

Les travaux réalisés en 1856 et 1864 par Th. Schloesing père, ont montré que les tabacs sont d'autant plus combustibles que leurs cendres sont plus riches en carbonate de potassium. Ce corps se forme après calcination, à partir des sels organiques de potassium, malate et citrate de potassium (carbonatation de la partie minérale après destruction de la fraction organique). Les expériences de Nessler (1883), Garner (1907), Anderson (1932) ont confirmé que l'aptitude du tabac à brûler est due pour l'essentiel aux sels organiques de potassium. Les

sels minéraux, phosphate, sulfate, chlorure de potassium n'ont d'influence négative que dans la mesure où ils abaissent la teneur en acides organiques liés au potassium (Chouteau 1960-1967).

Les travaux de Chouteau (1967) ont montré que le critère chimique le plus directement lié à la combustibilité des tabacs est représenté par l'alcalinité hydrosoluble (AH) que l'on peut doser après calcination de la poudre de tabac. Au cours de la calcination les sels d'acides organiques passent à l'état de carbonates. La fraction hydrosoluble de ces carbonates (représentée essentiellement par le carbonate de potassium) correspond quantitativement aux acides organiques liés au potassium. Ce même auteur a établi la relation suivante :

$$AH \neq [K - Cl] - B \text{ (en meq pour 100 g } m.s.)$$

K et Cl représentent respectivement les teneurs totales en potassium et en chlore des tabacs. B correspond à la somme des anions sulfates et phosphates. Les phosphates et les sulfates étant généralement absorbés en faible quantité et métabolisés dans une certaine proportion, B peut être considéré comme une constante : pour les tabacs français cette valeur est voisine de 20 meq pour 100 g de matière sèche.

Dans cette formule, le potassium exerce une action positive sur la combustibilité et le chlore une action négative : ces résultats concordent avec les observations de Bailey et Anderson (1930), Coolhaas (1930), Middelburg (1932), Darkis (1937) et Attoe (1946). Le chlore n'interviendrait que dans la mesure où, en bloquant la fraction des cations, il entraîne une diminution des teneurs en acides organiques combinés du tabac ; il en serait de même pour les anions sulfates et phosphates ; l'action du chlore est néanmoins déterminante en raison de l'absorption préférentielle de cet élément par la plante.

On admet généralement que les cations Ca^{++} et Mg^{++} exercent une faible influence sur la combustibilité ; des résultats contradictoires relatifs à leur action ont été rapportés par divers auteurs : dans le coefficient proposé par Coolhaas (1934) pour caractériser la combustibilité des tabacs : $\frac{K_2O}{Cl(CaO + MgO)}$, le calcium et le magnésium exercent une influence négative ; de Bonis (1935) estime par contre que la chaux a plutôt une action favorable et que la combustibilité est en relation avec le quotient : $\frac{K_2O + CaO}{Cl + NaO + MgO}$; par ailleurs Sastry et Kurup (1956) ont trouvé que pour certains tabacs de l'Inde la combustibilité varie comme le rapport $\frac{K_2O + CaO}{MgO + N + Cl}$.

Les différents expérimentateurs estiment qu'il existe une relation négative entre la teneur en azote total et la combustibilité. Cet effet est surtout apparent lorsque les niveaux de fertilisation azotée adoptés dans les essais introduisent des différences très marquées. La nature des composés responsables n'a pas été définie. En règle générale, il est possible d'améliorer les coefficients de corrélation existant entre l'alcalinité hydrosoluble (AH) et la combustibilité (C) en substituant à AH le rapport $\frac{AH}{N}$ (Deletang et coll. 1971). La forme d'apport de l'azote peut exercer des effets indirects : les plantes alimentées en azote ammoniacal absorbent beaucoup d'anions minéraux (chlorures, sulfates, phosphates) et accumulent dans la plante des quantités faibles d'anions organiques, phénomènes défavorables à la combustibilité (Coolhaas 1934 ; Chouteau 1960-1967). Inversement la nutrition nitrique favorise l'accumulation des anions organiques et freine l'absorption des

anions minéraux. Il peut en résulter une amélioration de la combustibilité (Chouteau 1960-1967).

* * *

Un examen critique de ces connaissances permet de faire les remarques suivantes :

Deux éléments chimiques exercent une action déterminante : il s'agit du potassium et du chlore. Leur rôle et leur importance sont actuellement bien définis. En pratique il est possible d'améliorer la combustibilité des tabacs de certaines zones de production en intervenant sur la fertilisation des terres (élévation du niveau de fertilité des sols en potassium, respect de certaines règles permettant d'abaisser la teneur en chlore des sols ou de limiter l'absorption de cet élément par la plante).

Les expérimentateurs se sont plus particulièrement intéressés à l'étude des facteurs qui exercent une influence favorable sur la combustibilité ; on possède peu d'informations sur la nature des composés qui selon toute vraisemblance exercent une action *directe* défavorable. Les critères chimiques proposés pour caractériser la combustibilité ne font intervenir le plus souvent que des éléments minéraux. Les seuls composés organiques pris en considération sont représentés par les acides organiques et l'azote total. Ces critères ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble de phénomènes observés : c'est ainsi que si l'on constate effectivement une relation entre les valeurs de AH et les temps de combustion de tabacs provenant des différentes parcelles d'un même essai, on remarque que pour une même valeur de AH, les feuilles sont d'autant moins combustibles que leur niveau d'insertion sur la tige est plus élevé ; cette anomalie signalée par Chouteau (1969) revêt un caractère assez général. Par ailleurs la combustibilité mesurée sur feuille évolue au cours des traitements subis par les tabacs après récolte (séchage, conservation, fermentation, traitements particuliers). Les tabacs subissent des transformations profondes qui ne modifient pas de manière sensible les teneurs en éléments minéraux. La combustibilité des tabacs est donc affectée par la présence, l'apparition ou la disparition de composés organiques indéterminés. Les incertitudes qui subsistent quant au rôle tenu par l'azote dans la combustibilité sont vraisemblablement en rapport avec l'intervention de diverses formes azotées exerçant des actions antagonistes, et évoluant qualitativement et quantitativement en fonction de l'alimentation des plantes et des transformations subies par les tabacs après la récolte.

* * *

Nous avons cherché à définir l'influence directe exercée sur la combustibilité des tabacs par un certain nombre de constituants chimiques essentiels, organiques et minéraux. Nous avons émis l'hypothèse qu'il existe trois catégories de composés qui exercent des effets antagonistes sur la combustibilité :

a) Les substances « promotrices » sans lesquelles les tissus végétaux ne peuvent brûler ;

b) Les substances « neutres » qui ne brûlent que dans la mesure où elles sont associées à des composés qui permettent et entretiennent la combustion ;

c) Les substances « inhibitrices » qui limitent ou empêchent la combustion.

Nous avons mis au point des méthodes expérimentales qui nous ont permis de vérifier cette hypothèse et de définir l'appartenance des diverses substances à l'une ou à l'autre des trois catégories précédemment définies.

La première partie de ce travail fait état de l'évolution de la combustibilité d'une poudre de tabac au cours de l'enlèvement progressif des diverses familles de constituants chimiques.

La deuxième partie définit le rôle joué dans la combustibilité des tabacs par les constituants hydrosolubles.

La troisième partie précise l'aptitude à promouvoir ou inhiber la combustibilité de quelques composés macromoléculaires non hydrosolubles.

Cette étude devait permettre d'orienter la recherche de critères chimiques caractérisant mieux la combustibilité des tabacs. Elle pouvait par ailleurs fournir un certain nombre d'enseignements pratiques susceptibles d'être retenus pour améliorer la combustibilité des tabacs cultivés.

Matériel et méthodes d'études

Pour connaître l'action des différents constituants chimiques du tabac sur la combustibilité, nous les avons ajoutés ou éliminés sélectivement du substrat à brûler. Les variations de la combustibilité du substrat indiquent l'appartenance des composés étudiés à l'une des trois catégories de substances préalablement définies : par exemple le rôle inhibiteur d'une substance peut être établi si son adjonction à un produit qui brûle bien réduit la combustibilité, ou si son élimination d'un produit qui brûle mal améliore la combustibilité.

Méthodes de mesure de la combustibilité

Dans un premier temps nous avons mesuré la combustibilité sur des disques de parenchyme ; dans un second temps nous avons mis au point et utilisé une méthode originale de mesure de la combustibilité sur de la poudre de parenchyme. Des modèles de cellulose convenablement préparés nous ont par ailleurs permis d'étudier l'aptitude à promouvoir ou inhiber la combustibilité de substances pures ou d'extraits de tabac.

Mesures de la combustibilité effectuées sur des disques de parenchyme

On prélève à l'emporte-pièce, 10 disques de parenchyme de 5 cm de diamètre, dans un lot homogène de feuilles. Après dessiccation à 60° jusqu'à poids constant, la mise à feu est réalisée à l'aide d'une pointe incandescente avec laquelle on perfore l'échantillon dont on veut mesurer la combustibilité. Cette dernière est caractérisée par la perte de poids P du fait de la combustion (exprimée en pour cent du poids initial).

On peut faire subir à ces disques un certain nombre de traitements : élimination sélective de certains constituants, apports de substances variées ; néanmoins l'utilisation d'un tel matériel limite les investigations : les tissus sont rapidement altérés par les traitements, ce qui se traduit par des modifications de poids, de texture, d'épaisseur du parenchyme : on introduit donc des facteurs non contrôlés.

L'utilisation de disques de parenchyme a donc été limitée ; cette méthode a seulement servi à confirmer quelques-unes des hypothèses de travail. Nous l'avons

rapidement abandonnée, en lui substituant une méthode originale qui permet de mesurer la combustibilité sur une poudre convenablement préparée.

Mise au point d'une méthode de mesure de la combustibilité sur de la poudre de parenchyme

Compte tenu des inconvénients attachés à l'utilisation des disques de feuilles, nous avons mis au point une méthode de mesure sur de la poudre ; la poudre permet en effet de travailler sur des échantillons très homogènes ; les extractions ou additions de composés divers sont facilitées par l'état divisé ; il est possible de modifier la composition de la poudre, de mélanger plusieurs poudres dans des proportions connues, et d'effectuer une mesure en maintenant constant le poids de l'échantillon. La pulvérisation des tissus limite par ailleurs l'influence de la texture propre du tabac sur la combustibilité.

Principe de la méthode

Un poids P de poudre de parenchyme de tabac, de granulométrie G, à un taux d'humidité H, est disposé sur une coupelle métallique à fond plat et à rebord vertical, de diamètre 5 cm, percée en son centre d'un petit trou permettant l'allumage par en-dessous à l'aide d'une pointe incandescente. La poudre est soumise à une compression C. Un disque de cellulose (papier filtre) a été disposé au préalable sur le fond de la coupelle pour isoler la poudre du métal et limiter l'échauffement de la poudre de tabac. On mesure la perte de poids occasionnée par une combustion de durée t minutes.

Définition des paramètres expérimentaux

1) Préparation de l'échantillon

Après enlèvement de la nervure médiane, les feuilles sèches de tabac sont broyées finement avec un moulin à café. La poudre obtenue est ensuite tamisée. On ne conserve qu'une fraction granulométrique. Les échantillons sont ainsi très homogènes. Il est indispensable d'éliminer la nervure médiane qui, au broyage, ne se comporte pas comme le parenchyme. Si on n'effectue pas cette séparation, le tamisage conduit alors à un enrichissement des diverses fractions granulométriques en l'une ou l'autre des parties ; ces fractions ne sont plus représentatives de l'échantillon de départ. Il est apparu que les traitements effectués sur une poudre de granulométrie donnée (enlèvement ou addition de substances diverses) modifient sensiblement le diamètre des particules, ce qui se traduit en particulier par des variations du volume apparent de cette poudre (volume occupé par un échantillon de poudre de poids connu soumis à un taux de compression normalisé) ; l'aération de la poudre étant affectée, l'aptitude à tenir le feu du matériel végétal est également modifiée. *Il convient donc de ne procéder au tamisage qu'après exécution des traitements destinés à modifier la composition chimique de la poudre.* Dans ces conditions, le volume apparent d'un poids donné de poudre de tabac, correspondant à une fraction granulométrique, subit peu de fluctuations au cours des interventions.

2) Granulométrie de la poudre

Après broyage du parenchyme des feuilles de tabac et dessiccation, plusieurs fractions granulométriques ont été constituées et éprouvées ; les paramètres P (poids de tabac), C (compression), H (humidité de la poudre) et t (durée de la combustion) avaient les valeurs suivantes : $P = 1{,}500$ g, $C = 1$ g/cm², $H = 0\%$, $t = 6$ mn.

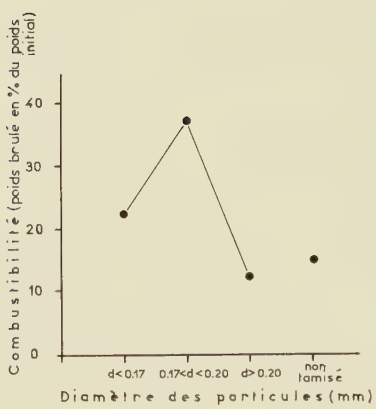


FIGURE 1

Variations de la combustibilité en fonction du diamètre des particules

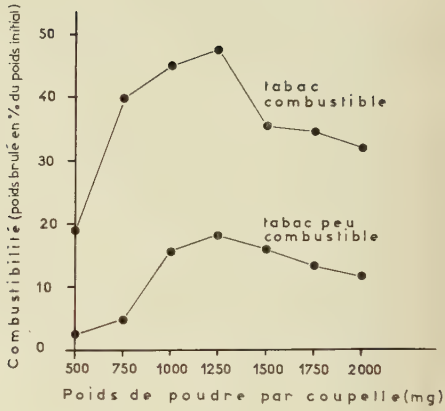


FIGURE 2

Variations de la combustibilité en fonction du poids de l'échantillon (tabac combustible - tabac peu combustible)

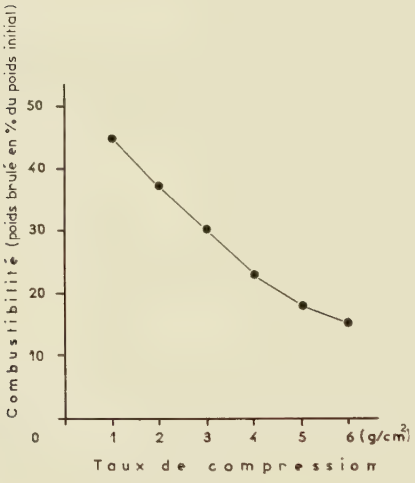


FIGURE 3

Variation de la combustibilité en fonction du taux de compression (tabac combustible)

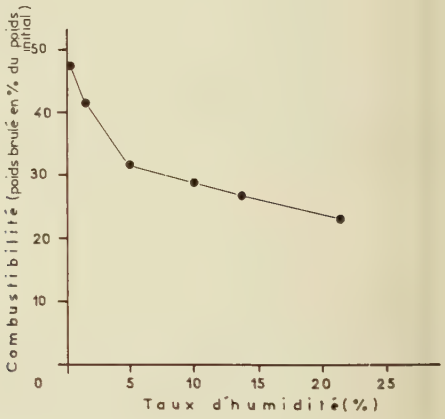


FIGURE 4

Variation de la combustibilité en fonction du taux d'humidité du tabac (tabac combustible)

Les variations de la combustibilité en fonction du diamètre des particules sont illustrées par la figure 1. Les valeurs de la combustibilité passent par un maximum pour une granulométrie correspondant à des particules de diamètre compris entre 0,20 et 0,17 mm (G = 0,20-0,17). Nous avons retenu pour G cette classe de particules.

3) Poids de l'échantillon

Si l'on fait varier le poids sec de poudre contenu dans la coupelle, de 500 mg à 2 000 mg, les paramètres G, C, H et t ayant les valeurs suivantes : G = 0,20-0,17 mm, C = 1 g/cm², H = 0%, t = 6 mn, on constate que quelle que soit l'aptitude à tenir le feu du tabac, la combustibilité est maximale pour un poids de tabac de 1 250 mg par coupelle (fig. 2). La valeur de P a donc été fixée à 1 250 mg.

4) Taux de compression

Des pressions variant de 1 à 6 g/cm² ont été appliquées sur la poudre de tabac disposée dans la coupelle à l'aide d'un cylindre convenablement lesté (G = 0,20-0,17 mm, P = 1 250 mg, H = 0%, t = 6 mn) ; le facteur introduit affectant l'aération de la poudre, il en résulte que la combustibilité varie en raison inverse du taux de compression (fig. 3). Nous avons retenu pour C la valeur correspondant à la plus faible pression appliquée (C = 1 g/cm²).

Remarques

L'allure des variations enregistrées montre que l'aération de la poudre représente un facteur très important ; cette caractéristique sera fonction du volume apparent de la poudre. Il convient donc d'insister tout particulièrement sur les modalités de tamisage précédemment décrites en vue de stabiliser le volume apparent au cours des traitements. Le volume apparent de la poudre étant d'autant plus faible que les tabacs sont à l'origine plus épais, il est évident que les caractéristiques physiques initiales des tabacs exercent une action importante sur la combustibilité.

5) Taux d'humidité

Après avoir défini à partir de tabacs séchés à l'étuve (H = 0%) les paramètres P, G et C nous avons étudié l'incidence du taux d'humidité sur la combustibilité. Des échantillons de poudre d'un même tabac de granulométrie G (0,20-0,17 mm) ont été mis dans des enceintes hermétiquement closes, en présence de solutions de Regnault conférant à l'atmosphère des humidités relatives croissantes. Après équilibre, le taux d'humidité des poudres a été mesuré ainsi que la combustibilité (fig. 4). On constate que la combustibilité décroît rapidement lorsque le taux d'humidité augmente de 0 à 5% ; par la suite les variations de la combustibilité sont plus faibles.

En dépit de l'allure de ces variations qui incite à adopter un taux d'humidité moyen, compris entre 5 et 20%, nous avons préféré éliminer l'influence de ce facteur en effectuant les mesures sur la poudre séchée à l'étuve à 60° jusqu'à poids constant (H voisin de 0%), pour les raisons suivantes :

a) l'adoption d'un taux d'humidité relativement élevé diminue la sensibilité de la mesure ;

b) à la suite des traitements réalisés sur la poudre, l'hygroscopicité des tabacs est modifiée et il devient impossible de conférer rapidement au matériel végétal un taux d'humidité standardisé.

6) Durée de la combustion

Après étude du comportement d'un certain nombre de tabacs combustibles et incombustibles, nous avons fixé la durée de combustion à 9 mn : cette durée correspond au temps mis par le tabac le plus combustible pour se consumer intégralement (100% de combustion). L'extinction est réalisée après ce temps, par adjonction d'un couvercle sur la coupelle fermant hermétiquement l'enceinte de combustion.

7) Nombre de répétitions

Nous avons vérifié que les résultats moyens sont reproductibles si l'on répète la mesure sur 6 échantillons de la même poudre.

8) Sensibilité de la méthode

Nous avons cherché à savoir si la méthode était suffisamment sensible pc mettre en évidence des variations de faible intensité pouvant affecter la compo tion chimique des tabacs.

A cet effet nous avons mélangé dans des proportions connues, d'une part de poudre de tabac combustible avec de la poudre de tabac incombustible ; d'aut part de la poudre de tabac combustible avec la même poudre incombustible apr lavage à l'eau. Dans les deux cas nous constatons que la relation qui existe ent la combustibilité et le taux d'introduction de tabac combustible est sensibleme linéaire (fig. 5 et 6). Les modifications introduites dans la composition de la pouc sont donc parfaitement traduites par les variations de la combustibilité.

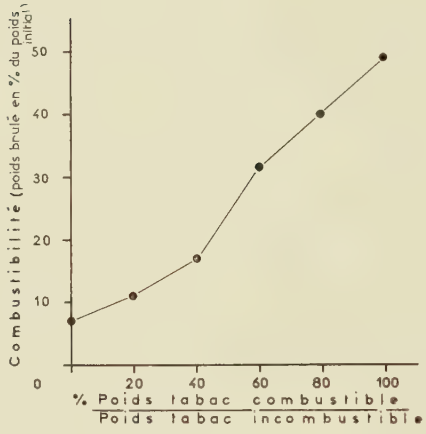


FIGURE 5

Variation de la combustibilité d'une poudre de tabac combustible en fonction du taux d'introduction de poudre de tabac incombustible

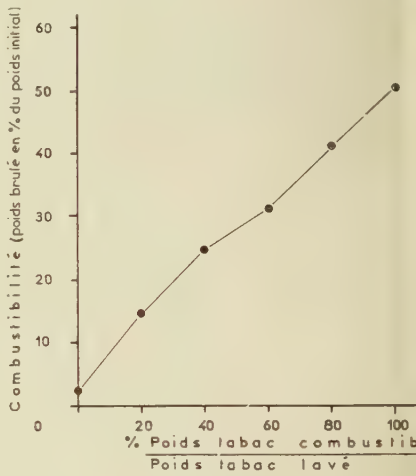


FIGURE 6

Variation de la combustibilité d'une poudre de tabac combustible en fonction du taux d'introduction de la même poudre incombustible après lavage à l'eau

La planche I montre la propagation de la combustion à partir du centre échantillons en fonction de la compression (fig. I), du taux d'humidité (fig. et de la proportion dans un mélange de tabacs incombustibles et combustib (fig. III).

9) Limites de la méthode : utilisation de poudre après adjonction d'une substa promotrice

A la suite des traitements effectués sur les poudres de tabac, la combustibil du matériel végétal peut être modifiée ; la combustibilité augmente si la pou s'enrichit relativement en substances promotrices ou diminue dans le cas contrai Par contre si l'on parvient à enlever intégralement les substances promotric le tabac perd son aptitude à tenir le feu et il n'est plus possible d'enregistrer effets des traitements ultérieurs destinés à éliminer les substances inhibitric Dans ces conditions, il convient d'ajouter à la poudre de tabac, après les traitemer une quantité connue d'une substance promotrice qui restitue une aptitude à te le feu d'autant plus marquée que les interventions effectuées auront efficacem éliminé les substances inhibitrices. La substance retenue a été le nitrate de pot sium, apporté à raison de 25, 50 et 75 meq pour 100 g de poudre sèche.

FIGURE I

Influence exercée par le tassement de la poudre sur la combustibilité (taux de compression allant de 1 à 15 g/cm³)

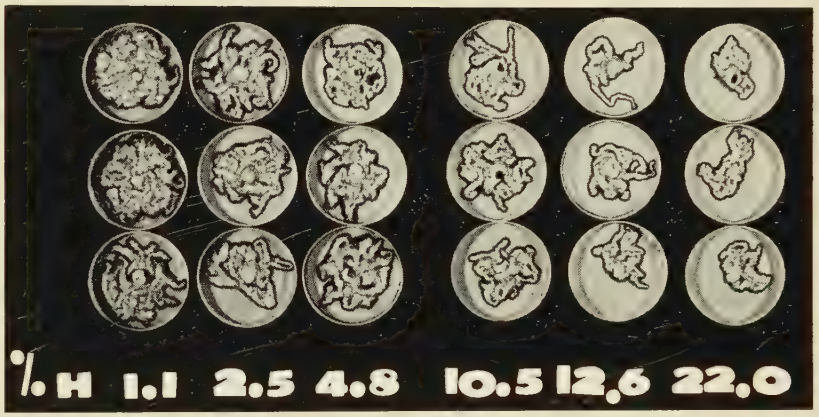


FIGURE II

Influence exercée par le taux d'humidité de la poudre sur la combustibilité (humidité allant de 1,1 à 22 %)

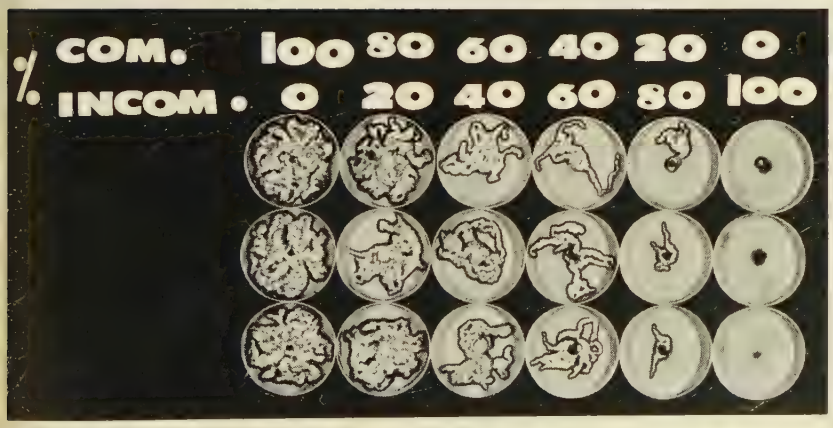


FIGURE III

Combustibilités de poudres constituées par des mélanges en proportions variables de tabac combustible (COM.) et de tabac incombustible (INCOM.)

Utilisation de modèles de cellulose

On a utilisé des disques de papier filtre sans cendre de 9 cm de diamètre. C modèles « neutres » ne brûlent que dans la mesure où l'on ajoute une substan promotrice. Combustibles après addition de nitrate de potassium (25 meq po 100 g de matière sèche), ils peuvent être utilisés pour mettre en évidence les su stances exerçant une action inhibitrice ; utilisés sans traitement préalable, i permettent de caractériser les substances promotrices. Les substances neutres so sans effet sur la combustibilité de l'une ou l'autre catégorie de disques. Le table suivant résume ces trois possibilités.

	Apports		
	Substances promotrices	Substances neutres	Substances inhibitrices
Disques de cellulose traités avec 25 meq de nitrate de potassium	combustibles	combustibles	incombustibles
Disques de cellulose non traités	combustibles	incombustibles	incombustibles

Cette méthode rapide et très sensible nous a permis d'étudier le comportemer de substances pures et d'extraits de tabac obtenus à la suite des traitements ; el est apparue comme étant le complément indispensable de la méthode de mesu de la combustibilité sur poudre qui a essentiellement servi à suivre les variatio de la combustibilité des particules solides résiduelles.

Traitements effectués sur les poudres de parenchyme de tabac

Des poudres de parenchyme de tabac ont été soumises à des extractions succe sives par divers solvants, dans le but d'enlever progressivement un certain nomb de constituants chimiques.

Succession des traitements ; opérations réalisées a partir des poudr ou des extraits

Les solvants retenus ont été les suivants : acétone, acétone eau 70%, ea méthanol eau 70%, solution aqueuse de chlorure de sodium *M*, solution aqueu de soude *N*/20.

A l'issue de chaque intervention, la combustibilité des poudres résiduelles été mesurée selon les modalités définies dans le paragraphe *Mise au point d'u méthode de mesure...* du chapitre « Matériel et méthodes », après élimination d solvant organique, de l'eau, et des sels résultant de l'extraction par les solutio salines.

A la suite de l'enlèvement des composés hydrosolubles, la combustibilité d poudres résiduelles issues des traitements suivants a été éprouvée après additi d'un agent promoteur en quantité définie (apports de nitrate de potassium raison de 50, 75 et 100 meq pour 100 g de matière sèche).

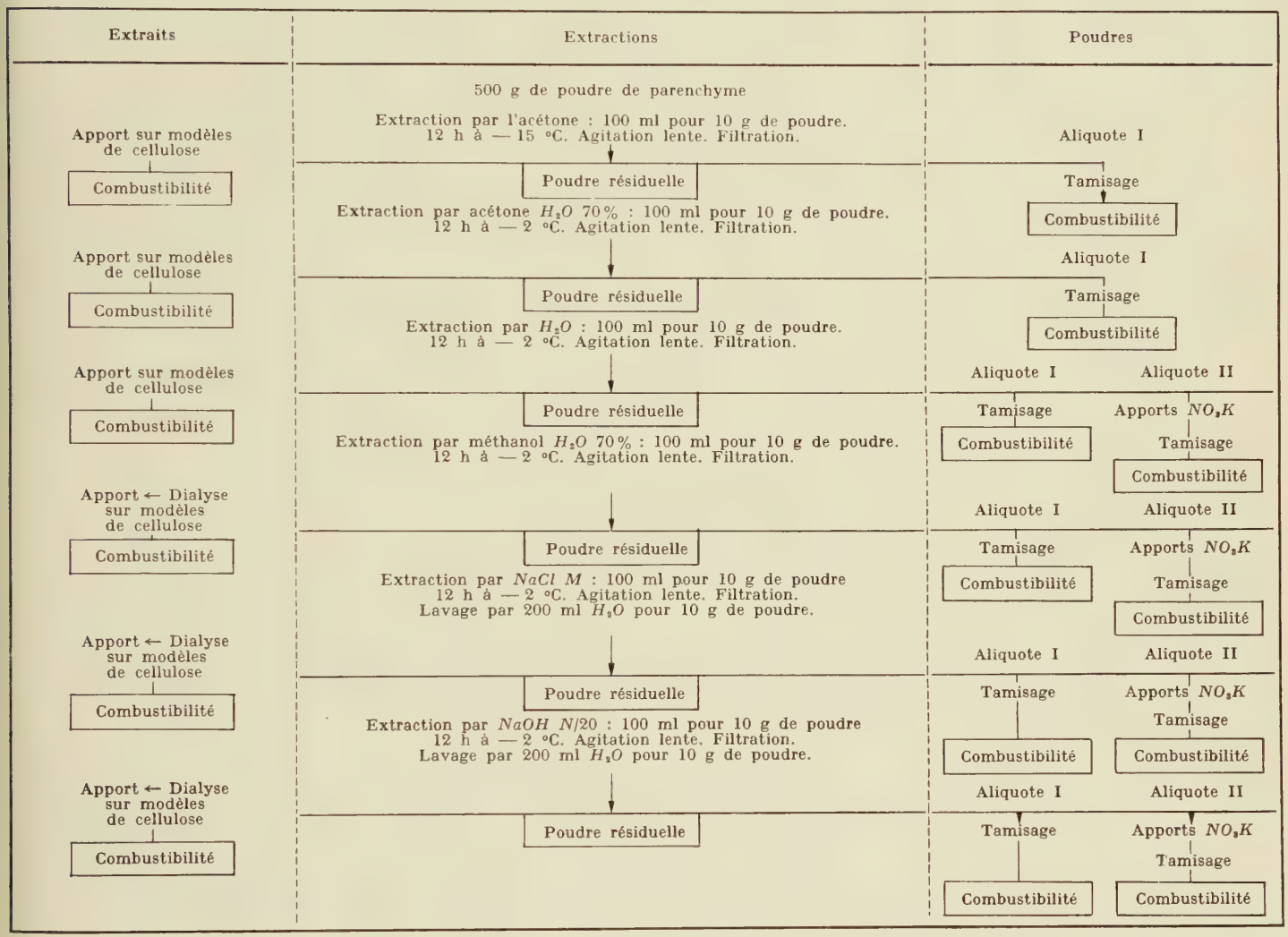
Les effets induits par les extraits ont été éprouvés directement en utilisant l modèles de cellulose lorsque les solvants organiques ou aqueux ne contenant p de sels exogènes, pouvaient être éliminés totalement au cours de la dessiccati des disques. Les volumes d'extraits transférés sur les modèles de cellulose étaie calculés de manière à rétablir les proportions existant initialement dans la poud

de tabac entre les substances dissoutes et le substrat. Les extraits issus des lavages par la solution méthanolique et les solutions salines, qui contiennent essentiellement des composés macromoléculaires, ont été dialysés avant d'être transférés sur les modèles de cellulose afin d'éliminer les sels.

La succession des traitements, les modalités d'extraction, les opérations réalisées à partir des poudres ou des extraits sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

Succession des traitements, modalités d'extraction, opérations réalisées à partir des poudres ou des extraits



OBTENTION DES DIVERS CONSTITUANTS CHIMIQUES DE LA PHASE AQUEUSE

20 g de poudre de tabac ont été soumis successivement aux traitements suivants : lavage à l'acétone, lavage par le mélange acétone-eau 70%, lavage par l'eau. Les extraits correspondant aux deux dernières interventions ont été réunis : après élimination de l'acétone et réduction du volume des extraits par évaporation sous vide partiel, nous avons ajouté de l'acétone de manière à obtenir une solution

contenant 90% de ce solvant. Après 12 heures à 0° les protéines précipitées o été récupérées par filtration, et soumises à dialyse. L'acétone du filtrat a été élim née par évaporation sous vide partiel. Les diverses familles de composants hydr solubles ont ensuite été obtenues de la manière suivante :

Obtention des polyphénols

Les études de Andersen et Todd (1968), Marigo (1973) ont montré que l composés phénoliques étaient fortement adsorbés sur « Polyclar » (polyvin pyrrolidone insoluble). L'adsorption sur Polyclar est fonction du nombre groupements hydroxyles portés par la molécule ; néanmoins les composés phén liques peu hydroxylés peuvent être totalement complexés en augmentant l quantités d'adsorbant (Marigo 1973) ; ce dernier auteur a d'autre part mont que les acides organiques, les sucres et les acides aminés n'étaient pas reten sur Polyclar de manière significative.

Nous avons vérifié que les polyphénols quantitativement les plus importan dans les tabacs (acides chlorogéniques, rutine, scopoline, scopolétine) étaie effectivement fixés sur Polyclar. L'élution de ces composés s'avère difficile. L'aci formique 2 *N* nous est apparu comme étant l'éluant le plus efficace. 50 ml de solution aqueuse ont été mis en contact avec 20 g de Polyclar préalablement trai pendant 10 mn à 100° par *HCl* à 10% et rincés successivement par l'eau distill et l'acétone puis séchés sous vide avant emploi (Marigo 1973). Après 10 m d'agitation, l'ensemble est transféré sur une colonne de verre et rincé par 200 m d'eau ; ce premier éluat (éluat I) contient les substances non phénoliques. L polphénols fixés sont élués par 300 ml d'acide formique 2 *N*. L'éluat est évapo à sec et repris par de l'eau plusieurs fois jusqu'à élimination de l'acide formiqu Le résidu repris par du méthanol à 50% contient les substances phénoliques.

Obtention des composés azotés de faible poids moléculaire
(acides aminés neutres, acides, basiques, amides, amines, alcaloïdes)
(Loiseleur 1963)

L'éluat I issu du rinçage du Polyclar est transféré sur résine échangeuse d'io *DOWEX* 50 sous forme H^+ (colonne de diamètre 2 cm. Remplissage : 20 cm Les cations, les acides aminés, les amides et amines sont fixés. Les acides organique les anions minéraux, les sucres et quelques substances neutres indéterminées so entraînés par un lavage à l'eau (250 ml). L'éluat est conservé (éluat II).

1) Obtention des amino-acides neutres et acides

Les cations et les amino-acides neutres et acides sont élués par 300 ml d'*H* 1,5 *N*. L'éluat est évaporé à sec plusieurs fois sous pression réduite (éliminatio de *HCl*) et repris par de l'eau. La solution est transférée sur résine anionique *IRA* 4 forme OH^-. Un rinçage à l'eau élimine les cations sous forme basique. L'élutio de la colonne par 300 ml d'*HCl* 1,5 *N* entraîne les amino-acides neutres et acide Ce dernier éluat est amené à sec plusieurs fois (élimination de *HCl*) et repris p une solution de méthanol à 50%.

2) Obtention des amino-acides basiques et des substances organiques basiques

Les composés basiques fortement fixés sont élués par 200 ml d'*HCl* 6 *N*. Apr élimination de *HCl* (évaporations répétées) les substances sont redissoutes da une solution de méthanol à 50%.

A l'issue de ces extractions, les extraits correspondant aux trois catégori de substances azotées acides, neutres et basiques ont été réunies.

Obtention des acides organiques (Loiseleur 1963)

L'éluat II est transféré sur une colonne de résine échangeuse d'ions anionique, *IRA* 401 forme carbonate (colonne 2 cm de diamètre, remplissage 30 cm). Les acides organiques sont fixés : les sucres solubles sont entraînés par l'eau de rinçage (300 ml) de la colonne (éluat III).

L'élution des acides organiques est réalisée avec 800 ml d'une solution *M*/2 de sesquicarbonates d'ammonium. Après avoir ajouté 10 cm³ de *NaOH N*, l'éluat est évaporé plusieurs fois sous pression réduite de manière à éliminer le maximum d'ammonium. On obtient les acides organiques à l'état libre (et les anions minéraux) après transfert de l'extrait sur une résine échangeuse d'ions cationique *DOWEX* 50 sous forme H^+ (colonne diamètre 2 cm, remplissage 30 cm). Les acides organiques sont récupérés dans les eaux de rinçage. Après évaporation, l'extrait est repris par une solution de méthanol à 50%.

Obtention des sucres solubles

Les sucres solubles sont contenus dans l'éluat III résiduel.

Isolement des composés macromoléculaires présents dans les diverses fractions

Les extraits issus des lavages avec la solution méthanolique et les deux solutions salines ont été dialysés pendant 48 heures contre l'eau courante désionisée ; les volumes des fractions non dialysables ont été réduits par évaporation sous vide partiel ; les composés ont ensuite été transférés sur les disques de cellulose.

Extraction et isolement des pigments bruns

15 g de poudre de tabac sont successivement lavés par l'acétone, le mélange acétone-eau 70% et l'eau dans les conditions décrites dans le paragraphe *Succession des traitements...* du chapitre « Matériel et méthodes ». On extrait un pigment brun de la poudre résiduelle avec 500 ml de tampon phosphate *pH* 7 : PO_4H_2Na, 2 *N* ajusté à *pH* 7 avec de la lessive de soude (Chouteau 1966 ; Albo 1970) ; l'extrait est centrifugé et le surnageant saturé en $SO_4(NH_4)_2$. Après stockage au froid pendant une nuit, un précipité brun s'est formé. Il est repris par le tampon *pH* 7, et la solution dialysée contre l'eau courante désionisée pendant 48 heures ; la fraction non dialysable est amenée à sec dans un évaporateur tournant. On obtient ainsi une poudre noire qui correspond à la fraction non dialysable du pigment isolé par Jacobson (1961). Le pigment brun après redissolution dans l'eau est transféré sur disques de cellulose.

Déterminations complémentaires

Mesure de l'alcalinité hydrosoluble (Chouteau 1967)

2 g de poudre de tabac sec sont calcinés à 450 °C pendant une heure et demie. Le résidu est repris par 100 ml d'eau distillée. Après filtration, 20 ml sont prélevés ; on ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique *N*/10 et 3 gouttes de méthyl orange ; l'acide chlorhydrique en excès est titré par la soude *N*/10. *n* étant le volume de soude *N*/10 versé jusqu'à neutralisation, 10-*n* = *V*, représente le volume en ml d'acide chlorhydrique *N*/10 combiné aux bases hydrosolubles de l'échantillon étudié.

$$\frac{V \text{ ml}}{10 \times 0{,}4} \times 100 = \text{nombre de meq pour 100 g de l'échantillon}$$

Dosage de l'azote total

La méthode utilisée est celle de Kjehldal.

On minéralise 200 mg de poudre sèche dans un micromatras avec 1 g de cat lyseur au sélénium et 5 ml d'acide sulfurique concentré. On chauffe jusqu'à déc loration totale du liquide. Après neutralisation et alcalinisation de l'extrait p la soude, on distille l'ammoniac que l'on recueille dans une solution d'acide sulf rique $N/50$. On titre avec de la soude $N/50$ l'acide restant ; on en déduit la tene en azote (1 ml de solution d'acide $N/50$ correspond à 0,28 mg d'azote).

Dosage du potassium

2 g de poudre de tabac sec sont calcinés à 450° pendant une heure et demi Le résidu est repris par 100 ml d'eau distillée. On prélève 5 ml de la solution q l'on dilue à 25 ml. On réalise une gamme étalon dans l'eau, correspondant à 0, 5 100, 150, 250 et 350 ppm de K. Après passage de ces diverses solutions en spectr photométrie d'émission, on en déduit comparativement la teneur en K de l'écha tillon.

Première partie

Evolution de la combustibilité d'une poudre de tabac combustible au cours de l'enlèvement de diverses familles de constituants chimiques

Nous avons soumis une poudre de parenchyme de tabac combustible à d épuisements successifs par des solvants organiques et des solutions aqueuses o salines (cf. par. *Succession des traitements...* du chapitre « Matériel et méthodes » Nous avons suivi l'évolution de la combustibilité de la poudre au cours des trait ments et éprouvé l'aptitude à promouvoir ou inhiber la combustibilité des extrai obtenus avec les solvants organiques et aqueux.

Substances entrainées par les divers solvants

Les interventions successives nous ont permis d'éliminer les composés suivant

· Lavage à l'acétone :

Ce solvant permet d'éliminer des tabacs les cires, les résines, les stérols divers composés lipidiques.

— Lavage avec le mélange acétone-eau 70% :

Ce solvant peu spécifique entraîne une fraction des acides aminés, des alcaloïd des polyphénols et vraisemblablement une partie des sels minéraux.

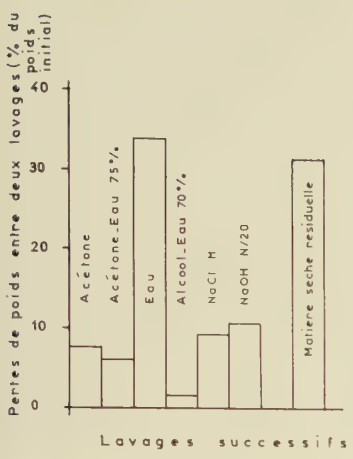


FIGURE 7

Pertes de matière sèche au cours des traitements

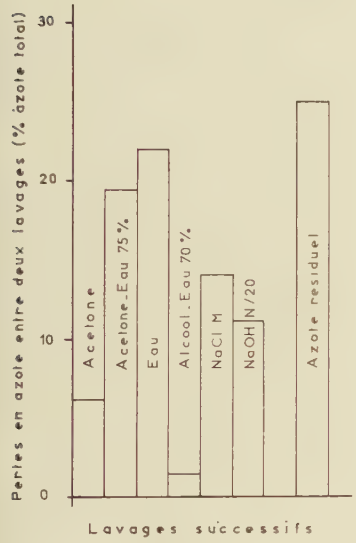


FIGURE 8

Pertes en azote au cours des traitements

— Lavage à l'eau :

La fraction hydrosoluble est représentée par les acides organiques, les sels minéraux, les polyphénols, les sucres solubles, les alcaloïdes, les amines, les acides aminés et les albumines.

— Lavage avec le mélange alcool-eau 70% :

On élimine essentiellement après lavage à l'eau quelques protéines comme les prolamines.

— Lavage avec une solution de *NaCl M* :

Ce traitement permet de dissoudre les globulines et les formes d'azote constitutives de pigments bruns responsables de la couleur des tabacs.

— Lavage avec une solution de soude *N*/20 :

On dissout avec ce solvant les glutélines, des pigments bruns résiduels et les nucléoprotéides.

PERTES DE MATIÈRE SÈCHE ET D'AZOTE AU COURS DES TRAITEMENTS

Le tableau II et les graphiques des figures 7 et 8 font état des pertes de matière sèche et d'azote observées à la suite des épuisements successifs. L'intervention la plus énergique correspond à l'extraction aqueuse. Les extractions par le mélange acétone-eau et les solutions salines éliminent des composés riches en azote ; peu de composés sont entraînés par la solution méthanolique. Les traitements successifs permettent d'enlever 67% de la matière sèche ; le résidu final est relativement riche en azote insoluble puisqu'il contient 25% de l'azote total initial.

TABLEAU II

Pertes de matière sèche et d'azote au cours des traitements. Evolution de quelques caractéristiques des poudres résiduelles (teneurs en K, alcalinité hydrosoluble, combustibilité)

	Traitements successifs							Pertes totales
	Poudre initiale	Acétone	Acétone eau 70%	Eau	Méthanol eau 70%	*Na Cl M*	*Na OH N*/20	
Perte de matière sèche (en %) m.s. initiale	—	7,50	5,86	34,90	1,29	8,73	9,27	67,55
N (% m.s.)	2,73	2,77	2,33	2,74	2,74	2,39	2,07	—
Pertes en *N* (% *N* total)	—	6,2	19,8	22,0	1,5	14,0	11,2	74,7
K (meq 100 g de m.s.)	131	140	123	10	10	2	2	—
AH (meq 100 g de m.s.)	104	107	95	5	6	5	5	—
Combustibilité (% poids brûlé)	74	69	44	9	7	7	7	—

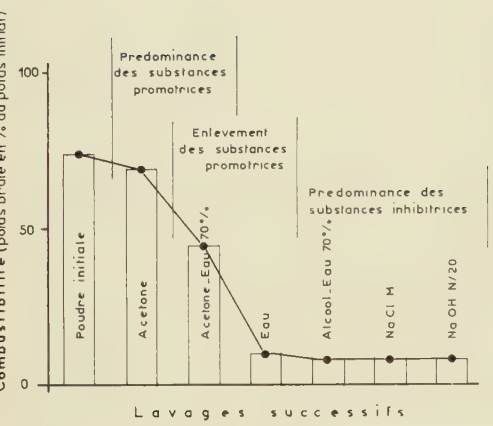


FIGURE 9

Evolution de la combustibilité d'une poudre de tabac combustible à la suite de lavages successifs par divers solvants

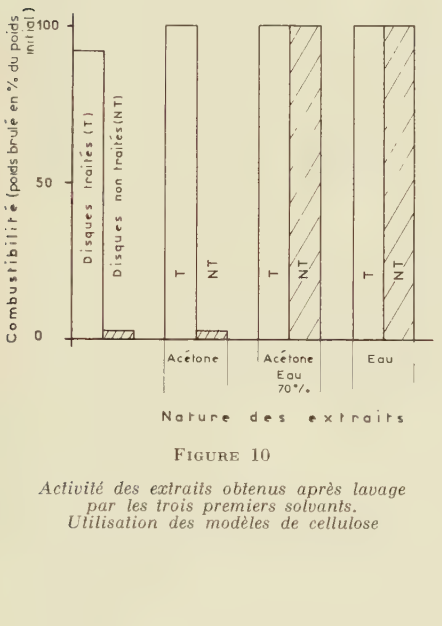


FIGURE 10

Activité des extraits obtenus après lavage par les trois premiers solvants. Utilisation des modèles de cellulose

EVOLUTION DE LA COMBUSTIBILITÉ DES POUDRES RÉSIDUELLES

L'évolution de la combustibilité de la poudre au cours des épuisements successi apparaît dans le tableau II et le graphique de la figure 9 ; on observe trois phas bien distinctes :

— 1re phase : le premier traitement (acétone) n'affecte pas la combustibili de la poudre ;

— 2e phase : le deuxième traitement abaisse la combustibilité et le troisièm l'annule ;

— 3e phase : les interventions ultérieures sont sans effet, le tabac étant incon bustible après entraînement des substances hydrosolubles.

L'utilisation des modèles de cellulose, et le recours à l'adjonction d'une sub tance promotrice sur les poudres obtenues après extraction aqueuse permette de compléter les observations précédentes.

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par les extraits iss des trois premiers traitements

Conformément aux dispositions précisées dans le paragraphe *Succession d traitements...* du chapitre « Matériel et méthodes », nous avons transféré une fra tion des trois premiers extraits sur des modèles de cellulose traités ou non par nitrate de potassium. Après séchage, nous avons éprouvé l'aptitude des modèl à tenir le feu. Les résultats sont consignés dans la figure 10.

Le premier extrait n'affecte pas la combustibilité des disques traités, il est sa action sur les modèles non traités ; la combustibilité de la poudre résiduelle n'éta pas modifiée par le lavage, il apparaît clairement que les substances entraîné n'exercent aucune action sur la combustibilité ; il s'agit donc de substances neutre On observe néanmoins que la progression des zones en ignition sur les disqu traités est parfaitement régulière. Ces substances pourraient intervenir en régul risant la combustion.

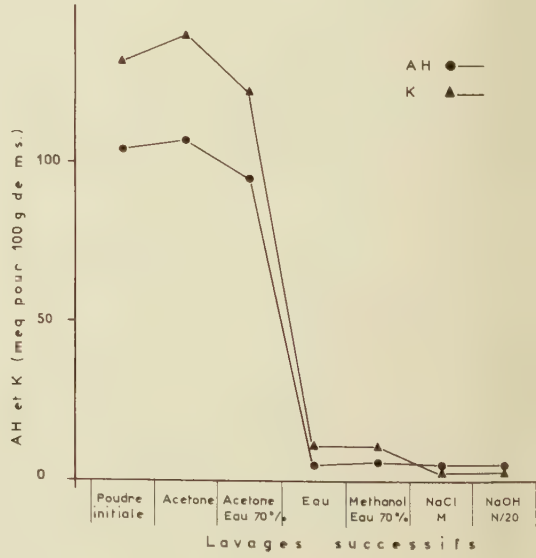


FIGURE 11

Evolution de la teneur en potassium (K), et de l'alcalinité hydrosoluble (AH) des poudres résiduelles, au cours des traitements

Le second et le troisième extraits permettent aux disques non traités de brûler ; par ailleurs la combustibilité des poudres résiduelles diminue et s'annule (fig. 9) ; les deux traitements ont donc éliminé du tabac des substances promotrices, responsables de la combustibilité.

Si l'on suit au cours des lavages successifs l'évolution des teneurs en potassium et de l'alcalinité hydrosoluble (graph. de la fig. 11), on remarque que la perte de la combustibilité coïncide avec la disparition du potassium et l'annulation de l'alcalinité hydrosoluble. Cette observation traduit comme nous le verrons par la suite, l'enlèvement des substances promotrices, que l'on peut apprécier quantitativement en mesurant l'alcalinité hydrosoluble.

Combustibilité des poudres résiduelles obtenues après enlèvement de la fraction hydrosoluble

Après élimination de la fraction hydrosoluble, le tabac étant incombustible, nous avons ajouté sur les poudres résiduelles résultant des lavages ultérieurs, un agent promoteur (nitrate de potassium à raison de 50, 75 et 100 meq pour 100 g de matière sèche). L'évolution de la combustibilité des poudres ainsi traitées est indiquée dans le tableau III. Il apparaît que les poudres brûlent d'autant mieux que les extractions se poursuivent. Les traitements ont donc éliminé de la poudre des substances inhibitrices.

Tableau III

Evolution de la combustibilité des poudres résiduelles issues des quatre derniers traitements, après apports de quantités croissantes de nitrate de potassium

	Apports de NO_3K en meq pour 100 g de matière sèche	Traitements successifs			
		Eau	Méthanol eau 70 %	*Na Cl M*	*Na OH N/20*
Combustibilité en % du poids brûlé	0	9	7	7	7
	50	40,5	42,5	39,5	56,5
	75	45,0	45,2	55,0	66,0
	100	49,8	50,0	59,0	75,0

Conclusions

Les expériences réalisées montrent qu'il existe dans les poudres, des substances promotrices, neutres, et inhibitrices dont le mélange en quantité variable conditionne l'aptitude des tabacs à tenir le feu.

L'extraction à l'acétone élimine des composés qui ne modifient pas sensiblement l'aptitude des tabacs à tenir le feu ; il est néanmoins possible que ces constituants interviennent en régularisant la combustion.

On observe une activité promotrice dans les extraits acétone-eau, et eau, ce qui n'exclut pas la présence de composés moins actifs exerçant une action opposée ;

une étude détaillée du comportement des constituants de ces deux extraits aqueu apparaît donc nécessaire ; ce travail fait l'objet de la deuxième partie.

Les substances inhibitrices prédominent après entraînement de la fracti hydrosoluble ; les tabacs sont alors incombustibles. Les traitements par les solutio salines éliminent des composés macromoléculaires qui exercent globalement u action négative sur la combustibilité ; ce dernier point ne signifie pas nécessair ment que tous les composés entraînés sont inhibiteurs ; nous analyserons le rô des principaux constituants éliminés lors des dernières interventions, dans troisième partie.

Deuxième partie

Etude de l'influence exercée sur la combustibilité des tabacs par les divers constituants chimiques de la fraction hydrosoluble

Nous avons regroupé les extraits issus des deux lavages avec l'acétone aqueu et l'eau. Ces extraits contiennent les composés suivants : acides organiques libr ou salifiés, sels minéraux, sucres solubles, polyphénols, acides aminés, amines protéines solubles.

Dans un premier temps nous avons étudié le rôle exercé sur la combustibili par un certain nombre de substances pures représentatives des différentes catég ries de composés ; dans un second temps nous avons vérifié que les comportemen observés correspondaient bien à la réalité en isolant des extraits, les familles corre pondantes, et en étudiant globalement leur influence sur l'aptitude à tenir le f des modèles de cellulose.

Etudes réalisées à partir de substances pures

Nous avons successivement éprouvé l'aptitude à promouvoir ou inhiber combustibilité d'acides organiques, de sels minéraux, de sucres solubles, de pol phénols, de composés azotés hydrosolubles simples ou macromoléculaires ; no avons utilisé la méthode des disques de cellulose.

Les acides organiques

Dans un tabac normalement alimenté, les acides organiques se trouvent esse tiellement sous forme de sels de potassium, de magnésium et de calcium ; les s de calcium et de magnésium sont peu solubles. L'ammonium et certaines bas organiques peuvent également donner des sels avec les acides organiques.

Les sels d'acides organiques confèrent à la sève son pouvoir tampon ; u faible fraction des acides organiques demeure à l'état libre.

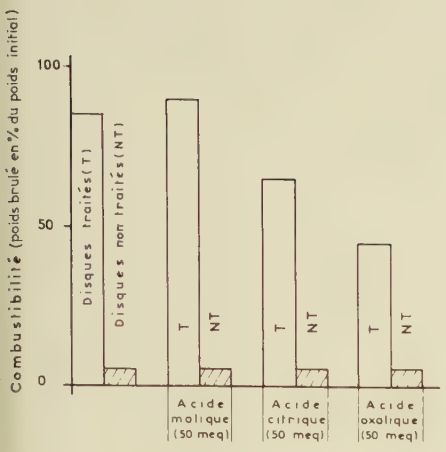


FIGURE 12

Action des acides malique, citrique et oxalique, sur la combustibilité des modèles de cellulose traités T *et non traités* NT *(apports à raison de 50 meq pour 100 g de matière sèche)*

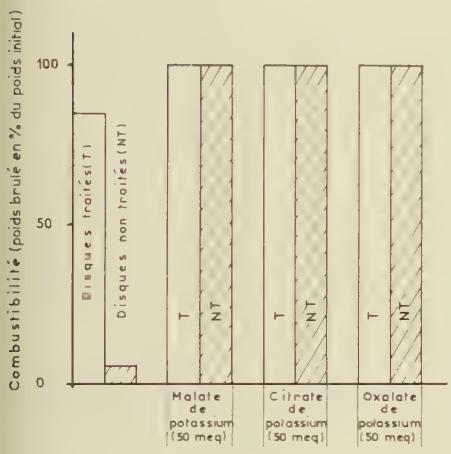


FIGURE 13

Action du malate, du citrate et de l'oxalate de potassium sur la combustibilité des modèles de cellulose traités (T) *et non traités* (NT) *(apports à raison de 50 meq pour 100 g de matière sèche)*

Les acides quantitativement les plus importants dans les tabacs verts, sont représentés par les acides citrique, oxalique et surtout malique (CHOUTEAU 1960) ; on trouve également des acides volatils tels les acides acétique et formique (KABURAKI et SATO 1962). En cours de végétation, l'accumulation des acides organiques et des bases qui leur sont liées est surtout sensible dans les feuilles âgées.

Au cours du séchage des tabacs, les teneurs en acides organiques ont tendance à augmenter ; les proportions relatives des divers acides évoluent également : les teneurs en acide malique diminuent et celles en acide citrique augmentent (VICKERY et MEISS 1953 ; VIART 1962).

Au cours de la fermentation, il semblerait que les teneurs en acides organiques diminuent (PYRIKI 1957 ; PETRENKO et D'JACHKIN 1958).

Combustibilité des modèles de cellulose imbibés de quelques acides organiques (acides malique, citrique, oxalique)

Sous forme libre, les acides organiques sont incapables de promouvoir la combustibilité ; ils se comportent comme des substances neutres ou légèrement inhibitrices (fig. 12).

Neutralisés par le potassium, les acides organiques sont promoteurs (fig. 13).

Recherche de l'efficacité relative des différents acides organiques neutralisés par le potassium

Nous avons éprouvé l'activité promotrice des acides malique, citrique, oxalique, tartrique, carbonique et acétique après neutralisation de ces acides par la potasse jusqu'à *pH* 7. A cet effet nous avons éliminé les substances promotrices d'une poudre de tabac combustible par un lavage à l'eau et ajouté sur la poudre résiduelle des quantités croissantes, 25, 50, 75 et 100 meq de chacun des sels, pour 100 g de matière sèche. Les variations de la combustibilité sont traduites par les graphiques de la figure 14.

Il apparaît que l'action des sels de potasse étudiés varie en fonction de leur nature ; on peut les classer dans l'ordre suivant :

Tartrate > Carbonate ⩾ Malate > Citrate > Acétate > Oxalate ;

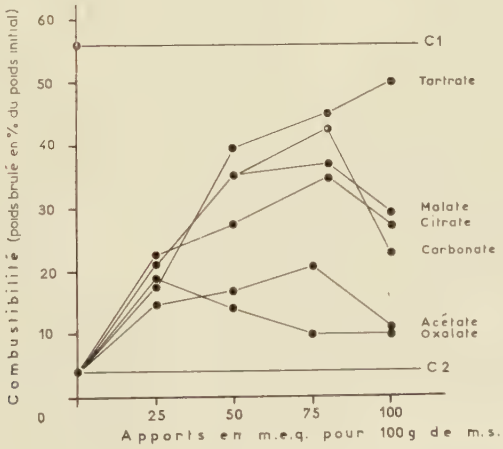


FIGURE 14

Influence exercée sur la combustibilité d'une poudre de tabac lavée à l'eau, par les sels de potassium de divers acides organiques apportés à raison de 25, 50, 75 et 100 meq pour 100 g de matière sèche
C1 : combustibilité de la poudre avant lavage ;
C2 : combustibilité de la poudre après lavage.

d'autre part leur efficacité est liée à la concentration ; il semble exister une conc tration optimale ; au-delà d'un certain seuil la combustibilité décroît (75 me

Rôle des cations associés aux acides organiques

Nous avons cherché à savoir si les cations autres que le potassium susceptib de neutraliser les acides organiques (sodium, ammonium, calcium et magnésiu conféraient à ces composés les mêmes propriétés promotrices que le potassiu Nous avons donc éprouvé l'activité des acides organiques neutralisés par les ba correspondantes, en utilisant les modèles de cellulose : les résultats sont les suivan

— Les sels de sodium sont dotés d'une activité promotrice comparable à ce des sels de potassium (fig. 15) ;

— Les sels solubles de calcium et de magnésium (citrate, malate) n'exerce aucune action sur la combustibilité (fig. 16) ;

— Les sels d'ammonium sont tous inhibiteurs ; ce dernier point est illus par la figure 17.

En résumé, les acides organiques exercent une action positive sur la combus bilité des tabacs lorsqu'ils sont neutralisés par le potassium ou le sodium. Satu par l'ammonium, ils deviennent inhibiteurs ; associés au calcium ou au magnésiu ils n'exercent aucune action.

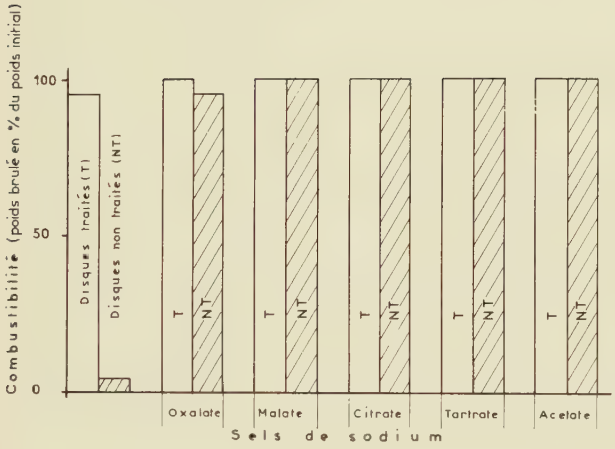


FIGURE 15

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par les sels de sodium de divers acides organiques. Apports à raison de 50 meq pour 100 g de matière sèche

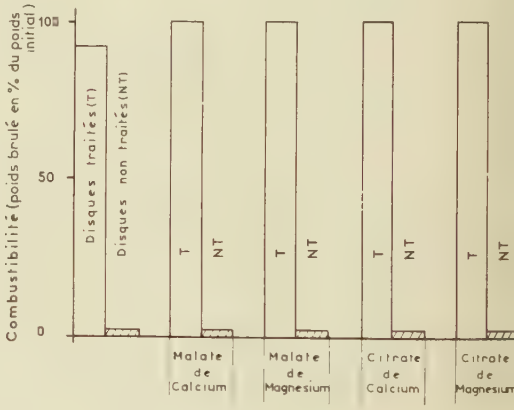


FIGURE 16

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par les malates et les citrates de calcium et de magnésium. Apports à raison de 50 meq pour 100 g de matière sèch

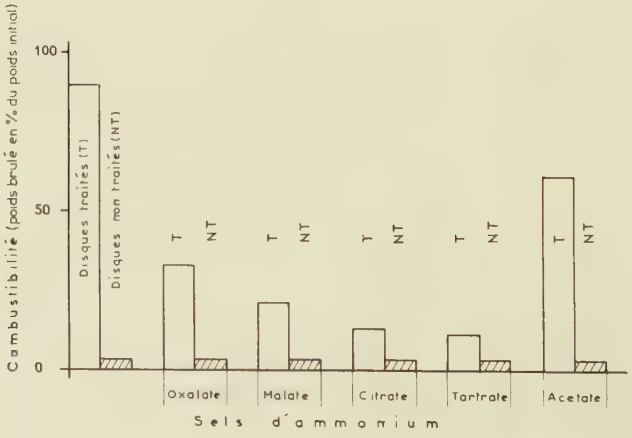


FIGURE 17

Influence exercée sur la combustibilité des disques de cellulose par les acides organiques sous la forme de sels d'ammonium (apports à raison de 50 meq pour 100 g de matière sèche)

Les sels minéraux

Les sels d'acides minéraux contenus dans la fraction hydrosoluble sont essentiellement représentés par des chlorures et des nitrates ; les phosphates et les sulfates étant généralement absorbés en faible quantité par la plante et rapidement métabolisés, les extraits de tabac sont habituellement très pauvres en ces sels (environ 20 meq pour 100 g de matière sèche). Les cations associés sont le potassium, le calcium, le magnésium, parfois le sodium et l'ammonium. Le potassium est habituellement le cation quantitativement le plus important. Dans un tabac de bonne qualité, les bases neutralisées par les acides minéraux ne représentent que 10 à 20% des bases totales (Chouteau 1960).

Combustibilité des modèles de cellulose imbibés de quelques sels de potassium

Nous avons apporté sur les modèles de cellulose, les sels suivants à raison de 50 meq pour 100 g de matière sèche ; KCl, K_2SO_4, K_2HPO_4 et KNO_3. L'activité de ces composés est illustrée par la figure 18. On remarque que le nitrate et le phosphate de potassium exercent une activité promotrice nettement plus marquée que celle du chlorure et du sulfate de potassium.

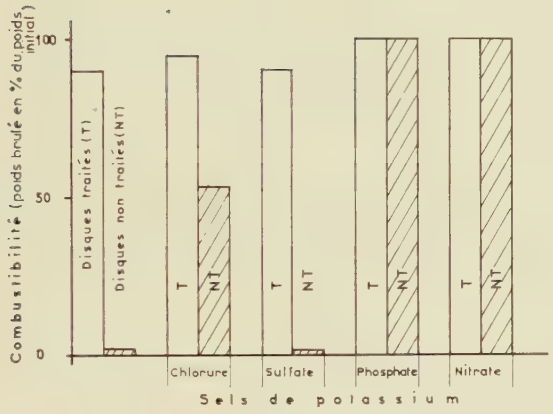


Figure 18

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par divers sels de potassium correspondant aux principaux acides minéraux (apports à raison de 50 meq pour 100 g de matière sèche)

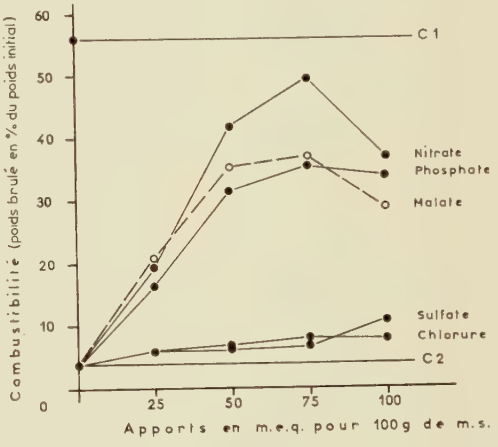


Figure 19

Influence exercée sur la combustibilité d'un poudre de tabac lavée à l'eau par les sels de potassium de divers acides minéraux et de l'acide malique (apports à raison de 25, 50, 75 et 100 meq pour 100 g de matière sèche)
C 1 : combustibilité de la poudre avant lavage
C 2 : combustibilité de la poudre après lavage

Recherche de l'efficacité relative des sels de potassium des acides minéraux

Nous avons cherché à savoir si, dans les tabacs, les sels minéraux exerçant une activité promotrice (nitrate et phosphate de potassium) étaient aussi efficaces que certains acides organiques saturés en K. Nous avons par ailleurs tenu à vérifier l'action des sels exerçant une faible activité (chlorure et sulfate de potassium).

Nous avons apporté sur la poudre de tabac lavée à l'eau qui avait déjà été utilisée pour éprouver l'activité promotrice des acides organiques, des quantités croissantes 25, 50, 75 et 100 meq pour 100 g de matière sèche, de chacun des sels. Les variations de la combustibilité de la poudre sont traduites par les graphiques de la figure 19. A titre de comparaison nous avons également représenté sur cette

figure les résultats relatifs aux effets exercés sur la combustiiblité par des appo
de malate de potassium, dans les mêmes proportions.

Il se vérifie que le nitrate et le phosphate de potassium exercent une activ
promotrice importante ; les effets de ces sels sont comparables à ceux exercés p
le tartrate, le malate ou le citrate de potassium ; le nitrate de potassium appar
comme étant le composé le plus efficace. Les effets exercés par le chlorure et
sulfate de potassium sont peu sensibles ; ces deux composés se comportent plu
comme des substances neutres.

Rôle des cations associés aux anions minéraux

Nous avons éprouvé sur disques de cellulose, l'activité des divers sels soluble
nitrates et chlorures de sodium, de calcium, de magnésium, d'ammonium ;
résultats sont les suivants :

1) Les nitrates (fig. 20)

Le nitrate de sodium est doué d'une activité promotrice comparable à celle
nitrate de potassium.

Les nitrates de calcium et de magnésium n'exercent aucune action sur
combustibilité.

Le nitrate d'ammonium exerce un effet inhibiteur.

Le comportement des nitrates est donc à tous égards, identique à celui d
acides organiques.

2) Les chlorures (fig. 21)

Seul le chlorure de potassium apparaît comme étant légèrement promoteu
le chlorure de sodium est sans action ; les chlorures, de calcium, de magnésium
d'ammonium sont inhibiteurs.

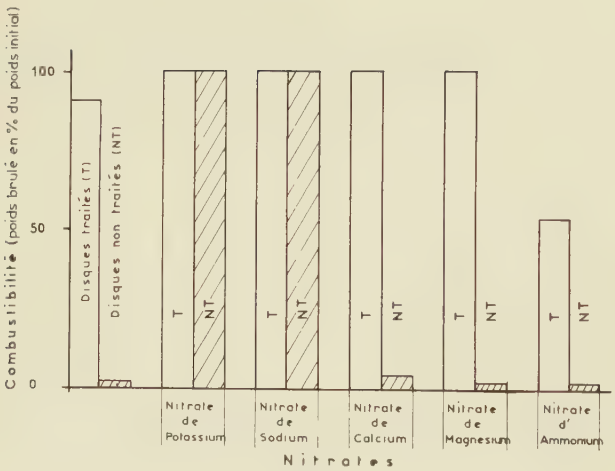


FIGURE 20

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par les nitrates (apports à raison de 50 meq de NO_3^- pour 100 g de matière sèche)

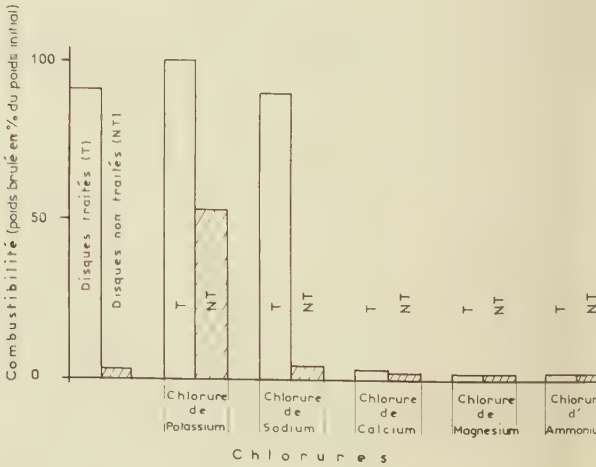


FIGURE 21

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulos par les chlorures (apports à raison de 50 meq de Cl^- pour 100 g de matière sè

Commentaires

Rôle particulier du nitrate de potassium

Compte tenu de la composition de la fraction hydrosoluble, seul parmi les sels minéraux, le nitrate de potassium paraît susceptible d'exercer une action favorable sur la combustibilité ; les autres sels doués d'une activité promotrice notable (nitrate de sodium, phosphates de potassium et de sodium) ne peuvent jouer qu'un rôle secondaire en raison des faibles teneurs observées habituellement dans les tabacs (absence de sodium dans la majorité des sols français, métabolisation rapide et quasi intégrale du phosphore dans la plante). Il n'est pas exclu par contre, que divers sels d'ammonium puissent s'accumuler dans certaines conditions et exercer directement un effet inhibiteur sur l'aptitude des tabacs à tenir le feu.

Lorsque les nitrates sont absorbés par la plante en quantité modérée, ils sont rapidement métabolisés ; appliqués à forte dose, ils s'accumulent dans les feuilles et plus particulièrement dans les feuilles basses (Chouteau et coll. 1969).

Le nitrate de potassium conférant au tabac une très forte aptitude à brûler, nous avons cherché à savoir si la teneur des tabacs en ce composé était prise en compte dans l'alcalinité hydrosoluble des cendres, critère le plus directement accessible pour caractériser la combustion des tabacs. Nous avons ajouté à une poudre ayant une alcalinité hydrosoluble (AH) de 112 meq pour 100 g de matière sèche, une quantité de nitrate de potassium correspondant à 50 meq. Nous avons ensuite effectué la calcination de la poudre et observé une augmentation de AH correspondant très précisément à la quantité de nitrate de potassium ajoutée. Cette expérience montre que *AH ne représente pas uniquement la somme des acides organiques liés au potassium mais également les teneurs en nitrate de potassium.*

Rôle des chlorures

Les expériences réalisées démontrent que le chlore n'exerce pas d'effet direct notable sur la combustibilité lorsqu'il est associé au potassium ; le calcium et le magnésium donnant des sels peu solubles avec les acides organiques, ces cations peu mobiles ne sont représentés dans les chlorures qu'en très faible proportion ; il suffit pour s'en rendre compte de doser le calcium et le magnésium d'un extrait aqueux de tabac, après calcination ; les teneurs en sont toujours très faibles (sauf lorsque le tabac est carencé en K), ce qui exclut la présence en quantité notable de chlorures de calcium ou de magnésium dans l'extrait. Le chlore des tabacs étant lié au potassium, les abaissements de la combustibilité consécutifs à l'enrichissement des tabacs en chlore, ne peuvent résulter que d'effets indirects. L'hypothèse émise par plusieurs auteurs (Coolhaas 1934 ; Chouteau 1960, 1967) selon laquelle le chlore n'interviendrait qu'en abaissant les teneurs en acides organiques semble donc la plus vraisemblable.

Remarque

Les chlorures de potassium et de sodium n'étant pas détruits par la calcination qui précède la mesure de l'alcalinité hydrosoluble, le potassium et le sodium issus de ces composés ne sont pas pris en compte dans cette détermination.

Les polyphénols

Les polyphénols quantitativement les plus importants dans les tabacs verts sont représentés par l'acide chlorogénique et ses isomères, la rutine et dans une moindre mesure la scopoline (Loche 1966). L'acide chlorogénique et la rutine sont surtout localisés dans le parenchyme foliaire alors que la scopoline se rencontre

plus particulièrement dans les organes lignifiés : tiges et surtout racines. Les varia tions climatiques et la nutrition minérale affectent notablement le métabolism de ces composés : ils sont synthétisés en plus grande quantité en année sèche e dans certains cas de déficiences nutritionnelles : carences en azote, en potassium en phosphore, en magnésium, en calcium (Loche et Chouteau 1963 ; Loche 1966 Au cours du séchage les teneurs en polyphénols libres diminuent (J. Loche et col 1964) ; ces composés s'oxydent et se polymérisent en s'associant à des protéine pour donner des pigments bruns (Wright 1960-1962 ; Jacobson 1961) ; l'apparitio de ces pigments est responsable du changement de coloration des feuilles pendan le séchage (Loew 1900).

Combustibilité des modèles de cellulose imbibés de quelques polyphénols (acide chlorogénique, rutine)

Nous avons ajouté sur les disques de cellulose de l'acide chlorogénique à raiso de 1% en poids ; ce composé ayant une réaction acide, nous avons étudié son com portement à l'état libre et sous forme de sels de potassium ; à cet effet la solutio d'acide chlorogénique a été progressivement neutralisée par la potasse : la figure 2 fait état des variations de la combustibilité des disques au cours des diverses étape de la neutralisation.

Nous constatons qu'à l'état libre, l'acide chlorogénique est légèrement inhibi teur ; sous forme de sel de potassium, il se comporte comme une substance neutre Compte tenu de la faible intensité des effets observés, nous pouvons conclure qu l'influence exercée par ce polyphénol sur la combustibilité est peu marquée.

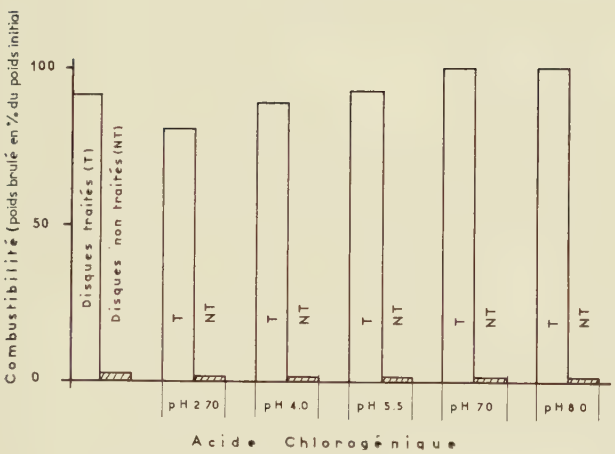


Figure 22

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par l'acide chlorogénique, à l'état libre et après neutralisation partielle ou totale par KOH (apports à raison de 1% en poids d'acide chlorogénique)

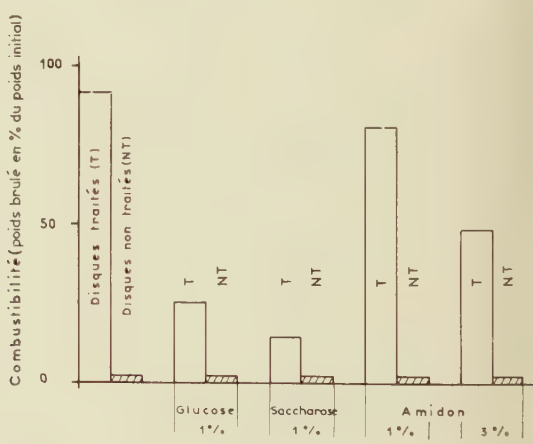


Figure 23

Influences exercées sur la combustibilité des disques de cellulo par le glucose, le saccharose et l'amidon (apports à raison de 1% ou 3% en poids)

Nous avons par ailleurs éprouvé l'activité de la rutine ; ce composé ne pouvan donner des sels, nous l'avons apporté sur les disques à raison de 1 à 2% en poid sous forme libre et constaté que cette substance était légèrement inhibitrice.

Commentaire

Dans la mesure où les teneurs en polyphénols libres sont relativement faible dans les tabacs après séchage et fermentation, et compte tenu de leur activit inhibitrice réduite qui les apparente aux substances neutres, on peut admettre qu ces composés ne peuvent exercer sur la combustibilité qu'une influence limitée.

Les sucres solubles

De très nombreux sucres solubles existent dans les tabacs verts (Tso 1972). Au cours du séchage à l'air libre et de la fermentation, les sucres préexistants et ceux qui se forment à la suite de l'hydrolyse des polysaccharides sont presque totalement dégradés (Viart 1962) ; les teneurs résiduelles sont de l'ordre de 1%. Les sucres solubles quantitativement les plus importants sont représentés par le glucose, le fructose et le saccharose.

Combustibilité des modèles de cellulose imbibés de quelques sucres solubles (glucose, saccharose)

Nous avons ajouté sur les disques de cellulose, du glucose et du saccharose à raison de 1% en poids. La figure 23 fait état d'un effet inhibiteur exercé par l'un et l'autre des composés.

Les sucres solubles doivent donc être considérés comme des substances exerçant une action inhibitrice sur la combustibilité.

Commentaire

Le comportement des sucres simples apparaît très différent de celui des polysaccharides ; nous savons en effet que la cellulose se comporte comme une substance neutre ; nous avons par ailleurs éprouvé l'aptitude à promouvoir la combustibilité d'un polysaccharide de réserve, l'amidon. La figure 23 montre que l'activité inhibitrice de ce dernier composé est plus faible que celle du glucose ou du saccharose ; il semblerait donc que l'action exercée sur la combustibilité par les hydrates de carbone soit liée aux dimensions des molécules, les composés macromoléculaires étant les moins actifs.

Les composés azotés solubles

Les composés azotés présents dans la fraction hydrosoluble sont représentés par des acides aminés, des amines, des amides, des alcaloïdes, des peptides et quelques protéines que l'on peut rattacher, compte tenu de leur solubilité au groupe des albumines.

Les recherches relatives aux constituants azotés du tabac ont porté davantage sur les variations quantitatives en azote au cours des transformations que sur la nature des composés ; un certain nombre d'observations ont néanmoins été réalisées :

Au cours du séchage et de la fermentation, les teneurs en azote décroissent. Pendant la dessiccation, on observe dans tous les cas une diminution importante de l'azote insoluble ; cette variation s'accompagne d'une nette augmentation de l'azote soluble total du fait de la protéolyse ; ce phénomène est surtout important lors de la première phase (jaunissement), lorsque le taux d'humidité des feuilles encore élevé, favorise l'activité des enzymes protéolytiques (Viart 1959). Par la suite une certaine diminution de l'azote soluble se produit, un dégagement d'ammoniac peut en être la cause ; il est également possible que les acides aminés se combinent avec les sucres pour donner des composés azotés insolubles du type des substances mélanoïdes (Doerr 1956).

Au cours de la fermentation, on observe en général une augmentation de la teneur en azote insoluble, et une diminution des teneurs en azote soluble. Ce dernier fait traduit vraisemblablement la formation de corps macromoléculaires résultant de la condensation des polyphénols avec les acides aminés (Roberts et Wood 1951 ; Frankenburg et coll. 1955).

Après séchage et fermentation, les acides aminés et les amides quantitativemer les plus importants sont représentés par l'acide aspartique, l'alanine, l'acide gluta mique, l'asparagine et la glutamine (Tisnes 1955 ; Viart 1962). On connaît pe de choses concernant l'évolution des peptides et des protéines solubles dans l'eau

Les alcaloïdes sont présents dans les tabacs fermentés en proportions trè variables (de 0,5 à 5%). La nicotine est habituellement l'alcaloïde le plus abondant Il est possible de contrôler la synthèse des alcaloïdes par le choix des variétés, d limiter leur accumulation dans les feuilles en intervenant sur les facteurs de l production (fertilisation, arrosage, non-écimage), de les dégrader en mettant e œuvre des procédés de fermentation particuliers. Quelle que soit la teneur final des tabacs en alcaloïdes, on observe toujours un gradient de concentration trè marqué en fonction de la position des feuilles sur la tige ; les feuilles supérieure des tabacs écimés contiennent habituellement 2 à 3 fois plus d'alcaloïdes que le feuilles inférieures (Chouteau 1969 ; Deletang 1970-1971).

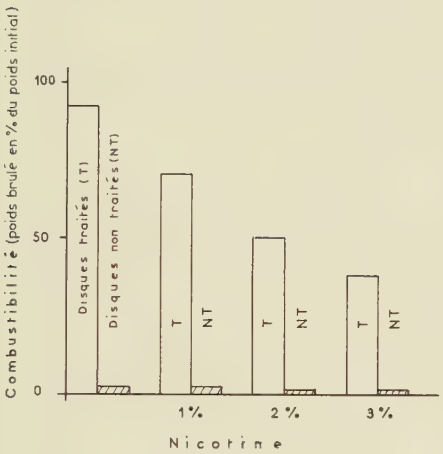


Figure 24

Influence exercée sur la combustibilité des disques de cellulose par des apports en quantité croissante de nicotine

Combustibilité des modèles de cellulose imbibés de quelques constituants azotés de faible poids moléculaire

Nous avons ajouté sur les disques de cellulose de la nicotine, de l'acide aspar tique, de l'acide glutamique, de l'asparagine et de la glutamine ; lorsque ces com posés présentaient des fonctions acides, nous les avons saturés en potassium, e nous avons étudié leur comportement dans ces conditions.

1) La nicotine

Il apparaît sur la figure 24 que la nicotine se comporte en substance inhibitrice l'effet inhibiteur croît avec la concentration.

2) Les acides aminés (acide glutamique, acide aspartique)

La figure 25 montre que l'activité inhibitrice manifestée par l'acide glutamiqu à l'état libre, diminue et disparaît progressivement au cours de la neutralisatio

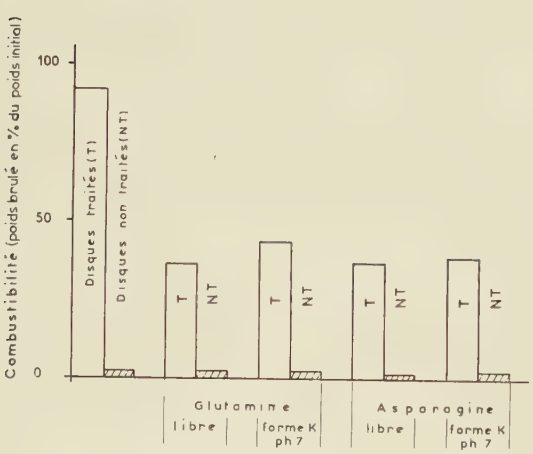


Figure 25

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par l'acide glutamique à l'état libre et après neutralisation partielle ou totale par KOH (apports à raison de 1% en poids d'acide glutamique)

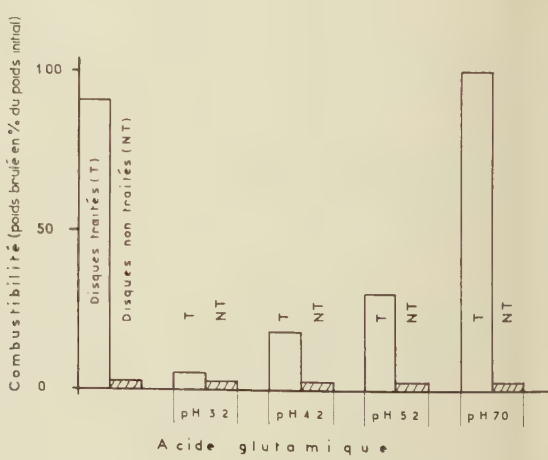


Figure 26

Influences exercées sur la combustibilité des disques de cellulos par la glutamine et l'asparagine, sous forme libre ou saturée en potassium (pH 7)

des fonctions acides par la potasse. Nous avons vérifié que le comportement de l'acide aspartique est comparable.

3) Les amides (asparagine et glutamine)

Ces deux composés sont inhibiteurs au même titre que la nicotine ou les acides aminés à l'état libre ; à la différence des acides aminés, ne comportant pas de fonctions amides, la neutralisation de la fonction acide restante ne modifie pas leur activité (fig. 26).

En résumé, tous les constituants éprouvés qui renferment de l'azote dans leur molécule, se comportent comme des substances inhibitrices : la présence de fonctions acides susceptibles d'être saturées par le potassium peut limiter l'effet inhibiteur exercé par le composé à l'état libre ; la saturation par l'ammoniaque de certaines fonctions carboxyliques (amides) ne permet plus au potassium d'exercer son effet améliorant.

Combustibilité des modèles de cellulose imbibés de constituants azotés macromoléculaires hydrosolubles

Si l'on précipite à l'acétone, les protéines existant dans la fraction aqueuse et que l'on ajoute sur les disques de cellulose les composés après dialyse, dans les proportions pondérales qui existaient initialement dans la poudre de tabac, on constate que les modèles de cellulose traités par le nitrate de potassium perdent totalement leur aptitude à tenir le feu (fig. 27). Les protéines hydrosolubles exercent donc une activité inhibitrice marquée sur la combustibilité.

Etudes réalisées à partir des constituants isolés de la phase aqueuse

Nous avons cherché à savoir si l'activité globale des divers groupes de constituants isolés de la phase aqueuse était comparable à celle exercée par les substances pures représentatives de chacune des catégories.

Après avoir précipité à l'acétone les composés macromoléculaires présents dans la phase aqueuse, nous avons isolé les principaux groupes de constituants résiduels. Le mode opératoire a été décrit dans le paragraphe *Obtention des divers constituants chimiques...* du chapitre « Matériel et méthodes ». Nous avons ensuite étudié l'aptitude de ces diverses catégories de substances (polyphénols, acides aminés, amides, amines, acides organiques, sucres solubles, protéines) à promouvoir ou inhiber la combustibilité. Nous avons utilisé la méthode des disques de cellulose. Les volumes d'extraits correspondant à chaque groupe de substance, ont été calculés de manière à rétablir les proportions pondérales qui existaient initialement dans la poudre de tabac.

Les composés acides (acides organiques, acides aminés) ont été obtenus à l'état libre à la suite du passage sur les résines échangeuses d'ions. Nous les avons éprouvés sous cette forme et après neutralisation par KOH, jusqu'à pH 7, de manière à exprimer leur potentialité extrême à promouvoir la combustibilité. Le comportement des divers groupes de substances est illustré par le tableau IV et les graphiques de la figure 27.

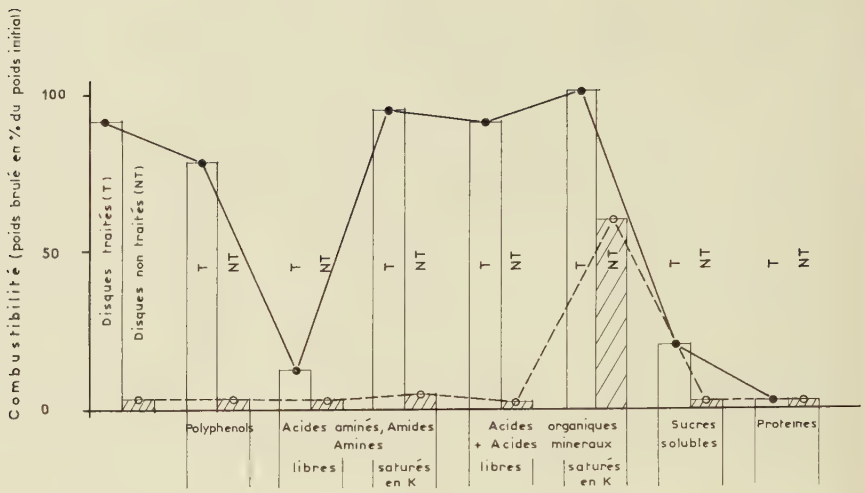


FIGURE 27

Influence exercée sur la combustibilité des disques de cellulose par les divers groupes de constituants chimiques isolés de la fraction hydrosoluble

TABLEAU IV

Combustibilité des modèles de cellulose après apport des diverses familles de constituants isolés de la fraction hydrosoluble

Composés apportés sur les modèles de cellulose		Combustibilité des modèles (en % poids brûlé)	
		Disques traités	Disques non traités
Référence (aucun apport)		92	0,5
Polyphénols		78	0,5
Acides aminés, amides, amines	libres	12	0,5
	pH 7 (avec *KOH*)	95	4
Acides organiques + acides minéraux	libres	91	0,5
	pH 7 (avec *KOH*)	100	60
Sucres solubles		20	0,5
Protéines		0,5	0,5

Les résultats obtenus sont en accord avec les observations réalisées à partir des substances pures : seuls les acides organiques (associés aux acides minéraux) saturés en potassium exercent une action promotrice. Les protéines solubles, les sucres et les composés azotés de faible poids moléculaire sont inhibiteurs à l'état libre. La saturation des acides aminés par le potassium neutralise l'activité inhibitrice globale des composés azotés de faible poids moléculaire. On peut donc émettre l'hypothèse que dans les tabacs le rôle de ces substances serait moins important que celui des protéines. Les polyphénols sont sans action.

Conclusions

Les expériences réalisées montrent que la fraction hydrosoluble contient à la fois des substances promotrices, neutres et inhibitrices.

L'appartenance des différents constituants à ces trois catégories dépend de la nature chimique du composé, mais également des cations susceptibles de saturer certains d'entre eux lorsque ceux-ci présentent des fonctions acides ; c'est ainsi que les acides organiques liés au potassium sont promoteurs ; ils perdent cette activité s'ils sont associés au calcium ou au magnésium et acquièrent un comportement inhibiteur s'ils sont sous forme libre, ou liés à l'ammonium. La neutralisation des fonctions acides des acides aminés par le potassium, confère à ces substances inhibitrices un comportement de substance neutre ; la présence de fonctions amides, coexistant avec des fonctions acides, renforce l'activité inhibitrice de certains de ces composés et ne permet plus au potassium de jouer son rôle améliorant.

La taille des molécules intervient également : pour les sucres les composés macromoléculaires n'exercent qu'une action limitée ; les composés simples sont par contre inhibiteurs et très actifs ; il n'en est pas de même pour les composés azotés : les protéines sont en effet fortement inhibitrices.

Ces résultats soulignent la complexité des phénomènes mis en jeu ; ils montrent que de nombreux constituants peuvent limiter la combustion des tabacs ; il apparaît par contre que les substances promotrices sont assez spécifiques dans la mesure où il s'agit essentiellement des acides organiques et des nitrates liés au potassium ou au sodium. Après calcination ces composés donnent quantitativement des carbonates de potassium et de sodium solubles dans l'eau. La mesure de l'alcalinité hydrosoluble paraît donc tout indiquée pour apprécier globalement l'importance de cette catégorie de substances.

Les feuilles sont d'autant plus riches en azote total qu'elles sont insérées plus haut sur la tige. On observe le phénomène inverse, en ce qui concerne les teneurs en cations et en acides organiques qui leur sont liés (Chouteau 1958 ; Deletang 1971). Les écarts subsistent après séchage et fermentation. La mise en évidence de l'action exercée par les acides organiques et les composés azotés sur la combustibilité explique pourquoi, en fonction de l'étage foliaire, l'aptitude à tenir le feu est imparfaitement traduite par les variations de l'alcalinité hydrosoluble (Chouteau 1969). La chute de combustibilité des feuilles supérieures, plus importante que la baisse de l'alcalinité hydrosoluble traduit vraisemblablement l'intervention des composés azotés inhibiteurs. Une hypothèse comparable peut être avancée pour expliquer les différences de combustibilité des tabacs récoltés en tiges ou en feuilles.

Troisième partie

Etude de l'influence exercée sur la combustibilité des tabacs par les constituants chimiques extraits par la solution alcoolique et les solutions salines après enlèvement de la fraction hydrosoluble

Il s'agit essentiellement de composés macromoléculaires représentés par de protéines et des pigments bruns. On possède peu d'informations sur les protéine non hydrosolubles ; par contre les pigments bruns responsables de la coloratio des feuilles après séchage et fermentation ont donné lieu à plusieurs études : ce composés seraient constitués par des produits résultant de l'oxydation enzymatiqu de l'acide chlorogénique et de la rutine associés à des protéines, à des substance glucidiques et à des cations métalliques de fer et de manganèse (Wright 1960 Chouteau et Albo 1966 ; Albo 1970). La fraction la plus importante de ces pig ments peut être extraite par un tampon phosphate à *pH* 7 : elle est non dialysable

Nous avons montré précédemment dans le paragraphe *Evolution de la combus tibilité...* de la première partie que les lavages par l'alcool à 70%, et les solution salines (*NaCl M* et *NaOH N*/20) amélioraient la combustibilité des poudres résiduelles (après adjonction d'un agent promoteur) ; on pouvait donc admettre qu les composés élués exerçaient globalement, une action inhibitrice sur la combusti bilité initiale de la poudre. Nous avons vérifié et précisé ce point en isolant et e éprouvant l'activité des composés macromoléculaires contenus dans les extraits

Influence exercée sur la combustibilité par les composés macromoléculaires contenus dans les trois extraits

La présence de sels dans les solutions ne permettant pas d'éprouver directemen l'activité des deux derniers extraits, nous les avons dialysés dans les condition définies dans le paragraphe *Isolement des composés macromoléculaires...* du chapitr « Matériel et méthodes ». Nous avons également dialysé l'extrait issu de la solutio méthanolique à 70%. Nous avons récupéré les fractions non dialysables et apport celles-ci sur les disques de cellulose dans les proportions pondérales existant initia lement dans la poudre.

La figure 28 montre que les composés macromoléculaires récupérés exercen globalement une forte action inhibitrice sur la combustibilité.

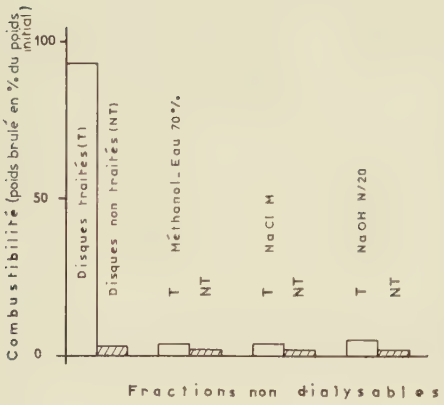


Figure 28

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par la fraction non dialysable des trois derniers extraits

Influence exercée sur la combustibilité par les pigments bruns et les protéines

La solution méthanolique contient très peu de pigments bruns (appréciatio visuelle) ; les pigments sont par contre dissous par les deux solutions salines. O peut admettre que la fraction non dialysable issue de la première solution n

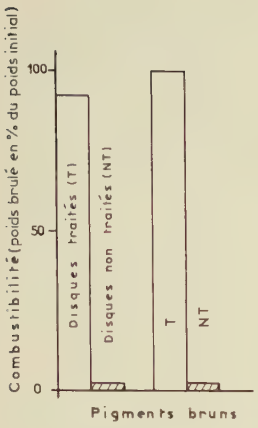


FIGURE 29

Influence exercée sur la combustibilité des modèles de cellulose par les pigments bruns

renferme que des protéines (prolamines) ; les fractions suivantes renferment à la fois des pigments bruns et des protéines. Nous avons cherché à savoir si le rôle exercé sur la combustibilité par les pigments bruns était comparable à celui exercé par les protéines. Nous avons donc isolé à partir de la poudre issue du lavage à l'eau, les pigments bruns non dialysables, selon la méthode préconisée par JACOBSON (1961) (par. *Extraction et isolement des pigments bruns* du chapitre « Matériel et méthodes »), et apporté sur disques de cellulose ces composés. La figure 29 montre que le comportement de ces substances est différent de celui des protéines ; les pigments bruns ne modifient pas la combustibilité des disques. Il semble donc que l'effet inhibiteur exercé par les fractions non dialysables soit uniquement dû à la présence des protéines ne participant pas à la constitution des pigments.

EVOLUTION DE L'APTITUDE A TENIR LE FEU D'UN TABAC COMBUSTIBLE ET D'UN TABAC PEU COMBUSTIBLE AU COURS DES EXTRACTIONS SUCCESSIVES

Nous avons choisi deux échantillons de tabac, l'un combustible, l'autre peu combustible, constitués respectivement par les feuilles basses et les feuilles supérieures de plantes cultivées dans les mêmes conditions : ce choix nous était dicté par le comportement différent de ces deux types de tabac quant à leur aptitude à tenir le feu après lavage à l'eau et addition d'une même quantité d'un agent promoteur sur la poudre résiduelle. La combustibilité finale était en effet toujours plus faible dans le second cas que dans le premier.

Nous avons cherché à savoir si les extractions précédentes réalisées sur ces deux poudres de tabac, suffisaient à effacer les différences de combustibilité introduites par les composés macromoléculaires insolubles dans l'eau.

Après élimination des substances hydrosolubles, nous avons ajouté sur les poudres résiduelles issues des traitements successifs, l'agent promoteur (nitrate de potassium) en quantités croissantes : les graphiques de la figure 30 font état de l'évolution de la combustibilité des poudres au cours des traitements.

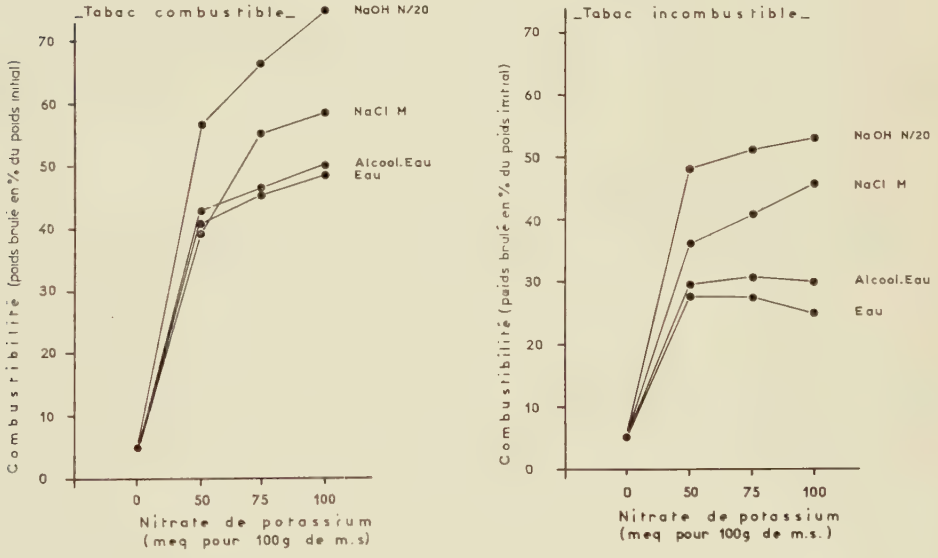


FIGURE 30

Combustibilité des poudres résiduelles issues des quatre derniers lavages après addition de quantités croissantes de nitrate de potassium (50, 75, 100 meq pour 100 g de matière sèche). Tabac combustible et tabac incombustible

Nous constatons que les interventions réalisées sont efficaces dans les deux cas néanmoins à l'issue d'une extraction quelconque, les valeurs de la combustibilité d'une poudre issue de l'échantillon initialement peu combustible sont toujours plus faibles que celles de la poudre provenant de l'échantillon combustible.

Les résultats obtenus pourraient signifier que les traitements n'ont pu extraire en totalité les composés exerçant une action négative sur la combustibilité et que les tabacs issus des feuilles supérieures sont plus riches en ces substances que les tabacs provenant des feuilles inférieures. Les agents responsables pourraient être représentés par les composés azotés non extractibles, qui existent en plus grande quantité dans le tabac peu combustible. Les teneurs en azote total des deux poudres résiduelles sont en effet très différentes : tabac combustible 2,07%, tabac peu combustible 2,93%.

Il convient de nuancer les interprétations précédentes : lors de la préparation des poudres, on constate que s'il est possible de stabiliser au cours des traitements le volume apparent d'une même poudre, il existe par contre des différences marquées entre les poudres provenant d'échantillons divers, et en particulier d'étages foliaires différents ; le volume apparent est d'autant plus faible que les feuilles sont insérées plus haut sur la tige.

Dans le cas présent 10 g de tabac tamisé combustible, soumis à une pression de 2,85 g/cm², occupent dans une éprouvette un volume qui est de 20% supérieur à celui occupé par la poudre peu combustible préparée dans les mêmes conditions. L'aération de la poudre, liée directement au volume apparent, exerce une action très marquée sur l'aptitude à tenir le feu des échantillons (cf. par. 4) du chapitre « Matériel et méthodes »), de telle sorte que ce facteur pourrait intervenir au même titre que les composés azotés résiduels pour expliquer les différences de combustibilité constatées.

Nous n'avons pu élucider ce dernier point ; si l'on cherche en effet à éliminer de nouveaux composants en procédant à des extractions plus énergiques, par exemple en utilisant des solutions tièdes de soude plus ou moins concentrées, la texture de la poudre est affectée et l'on ne parvient plus à stabiliser le volume apparent de ce matériel. Il n'est alors plus possible d'apprécier les effets des traitements sur la combustibilité. Par ailleurs les composés azotés extraits sont hydrolysés.

Conclusions

Les résultats obtenus dans cette dernière partie sont importants, dans la mesure où ils font état d'un effet inhibiteur marqué, exercé sur la combustibilité des tabacs par les protéines non hydrosolubles ; ils permettent par ailleurs de formuler une hypothèse qui permettrait d'expliquer les améliorations de la combustibilité que l'on observe au cours de la fermentation des tabacs : la formation des pigments bruns neutraliserait l'effet inhibiteur exercé par les composés azotés simples ou macromoléculaires entrant dans leur composition ; il en résulterait que les proportions des substances neutres présentes dans les tabacs augmenteraient aux dépens des substances inhibitrices ; il pourrait en résulter une amélioration de la combustibilité. A l'issue des diverses interventions, on peut supposer qu'il existe encore dans la poudre résiduelle des substances qui s'opposent à la combustibilité du tabac ; il s'agit vraisemblablement de composés azotés insolubles ; néanmoins la preuve ne peut en être fournie, l'influence exercée par les caractéristiques physiques des tabacs se superposant à celle exercée par les caractéristiques chimiques.

Conclusions générales

De cette étude destinée à définir l'influence exercée sur l'aptitude à tenir le feu des tabacs, par les divers constituants chimiques organiques et minéraux, nous pouvons dégager les résultats suivants :

Nous avons montré qu'il existe trois catégories de substances : les premières permettent au tabac de brûler (substances promotrices), les secondes n'exercent aucune action (substances neutres), les dernières entravent la combustion (substances inhibitrices).

Nous avons tout d'abord mis au point des méthodes expérimentales qui nous ont permis de définir sans ambiguïté l'appartenance des divers composés à l'une quelconque de ces trois catégories :

La première permet de mesurer la combustibilité sur de la poudre de tabac ; nous avons suivi en utilisant cette méthode les variations de la combustibilité d'un échantillon de tabac soumis à des extractions sélectives destinées à éliminer successivement les divers constituants chimiques ; la technique adoptée présente le double avantage de faciliter les extractions à partir des échantillons pulvérisés, et d'éliminer l'influence exercée sur la combustibilité par les facteurs physiques (épaisseur des tissus, aération).

La seconde permet d'éprouver l'aptitude à tenir le feu conférée par des extraits de tabac ou de substances pures ; elle met en œuvre des modèles de cellulose convenablement préparés.

Nous avons montré que les divers composés lipidiques extraits par l'acétone, ne jouent qu'un rôle discret dans la combustibilité ; ils pourraient intervenir en régularisant la combustion.

L'entraînement des composés hydrosolubles élimine les substances qui exercent une action favorable sur la combustibilité ; ces substances sont représentées essentiellement par les acides organiques liés au potassium (ou au sodium) ; les nitrates et phosphates de potassium (ou de sodium) peuvent également exercer une certaine action. Le rôle du potassium est fondamental : cet élément ne peut être remplacé que par le sodium ; les acides organiques saturés en calcium ou en magnésium perdent en effet leur aptitude à promouvoir la combustibilité, ils sont alors sans action ; liés à l'ammonium, ils deviennent inhibiteurs. Les divers nitrates se comportent de manière analogue.

Compte tenu de ces observations, l'alcalinité hydrosoluble apparaît le critère le plus apte à apprécier globalement l'importance prise par les constituants qui exercent une action positive sur la combustibilité. Au cours de la calcination, les acides organiques et les nitrates liés au potassium (et au sodium) donnent des quantités équivalentes de carbonate de potassium et de sodium, solubles, qui peuvent être dosés directement par acidimétrie dans l'extrait aqueux.

L'alcalinité hydrosoluble ne permet pas à elle seule, de caractériser la combustibilité des tabacs. A côté des substances promotrices existent également dans les extraits aqueux, en quantités variables, des composés inhibiteurs représentés par des substances azotées de faible poids moléculaire, les protéines et les sucres solubles ; des extractions plus énergiques par des solutions salines éliminent d'autre part des quantités importantes de protéines qui se comportent de manière analogue.

L'activité inhibitrice des composés azotés semble croître avec leur poids moléculaire et diminuer lorsque la présence de fonctions acides sur les molécules leur permet de donner des sels avec le potassium (acides aminés) ; la fixation d'ammonium suffit dans le cas des acides organiques à inverser leur aptitude à promouvoir

la combustibilité ; la présence d'une fonction amide dans les molécules d'asparagi ou de glutamine, ne permet plus à ces composés de se comporter en substan neutre lorsque l'on sature par le potassium la fonction acide restante. Pour c raisons, il n'est pas impossible que les améliorations de la combustibilité que l' observe au cours de la fermentation des tabacs soient liées en partie à des process de désamination, qui se manifestent d'ailleurs par des dégagements d'ammoni

Les propriétés inhibitrices des sucres semblent liées à la taille des molécule les composés les plus simples sont les plus actifs. Les édifices macromoléculair se comportent en substances neutres (cellulose). Il ne semble pas, en ce qui concer les tabacs français, que ces composés puissent introduire de très grandes différenc dans la combustibilité des tabacs de provenances diverses : les sucres solubles les polysaccharides de réserve sont presque intégralement dégradés au cours séchage à l'air libre et de la fermentation des tabacs ; ces modes de traiteme effacent les différences quantitatives initiales introduites par les facteurs de production. Il n'en serait pas de même pour certains tabacs étrangers soumis un séchage accéléré et conservés à un faible taux d'humidité : on évite dans c conditions la dégradation des hydrates de carbone et les teneurs finales très élevé sont alors fonction des teneurs initiales.

Un certain nombre de composés n'exercent aucune action directe sensible s la combustibilité ; ils sont représentés par la cellulose, les polyphénols, les pigmen bruns, les acides organiques libres ou liés au calcium et au magnséium, le chloru et le sulfate de potassium. Leur appartenance au groupe de substances neutres signifie pas nécessairement qu'ils soient dénués d'intérêt : les processus qui pr sident à leur accumulation ou à leur formation peuvent en effet exercer une acti déterminante sur la combustibilité : la pénétration des chlorures en quantit excessives suffit à supprimer l'aptitude à tenir le feu des tabacs, en abaissant teneur en acides organiques liés au potassium ; la formation des pigments brun par contre, paraît susceptible d'améliorer la combustiblité en inactivant certain formes d'azote qui exerçaient primitivement une action inhibitrice.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les substances qui affecte le plus la combustibilité des tabacs : nous ne pouvons, à l'issue de cet inventai proposer une formule reposant sur des critères chimiques qui pourrait caractéris l'aptitude des tabacs à tenir le feu ; néanmoins un certain nombre de résulta devraient permettre de progresser dans cette voie :

L'alcalinité hydrosoluble apprécie globalement l'activité promotrice des con tituants exerçant un effet positif.

Tous les composés azotés s'opposent à la combustibilité à l'exception de ceu qui sont inclus dans les pigments bruns. Il conviendrait donc de soustraire l'azote total, l'azote constitutive des pigments bruns pour obtenir un critère ch mique susceptible de mieux caractériser l'activité inhibitrice des composés azoté

Les teneurs en sucres solubles pourraient éventuellement être prises en consid ration. Il nous est apparu par ailleurs que les caractéristiques physiques des feuill (épaisseur des tissus, aération, dimensions et remplissage des cellules) pouvaie affecter très sensiblement la combustibilité ; ces caractéristiques qui varient e fonction des facteurs du milieu et de la position des feuilles sur la tige sont liées la composition chimique ; il paraît donc difficile de traduire fidèlement la combu tibilité par une formule reposant uniquement sur des facteurs chimiques ; il semb nécessaire d'introduire à côté de ces critères un correctif intégrant les caractéri tiques physiques. Nous pensons que le volume apparent de la poudre mesurée da des conditions bien définies, pourrait être utilisé à cet effet.

Les résultats de cette étude ne remettent pas en cause les conclusions pratiques convergentes formulées dans le but d'améliorer la combustibilité des tabacs par la plupart des auteurs cités dans ce travail :

L'obtention de tabacs combustibles sera en premier lieu fonction de la richesse du sol en potassium facilement utilisable par la plante et du respect de certaines règles permettant d'abaisser la teneur en chlore des sols ou de limiter l'absorption de cet élément par la plante ; nous insistons sur la nécessité d'adopter un niveau de fertilisation azotée modéré et d'éviter les formes d'azote ammoniacal qui limitent l'accumulation des acides organiques et élèvent les teneurs en azote soluble et insoluble des tabacs. L'utilisation de la forme nitrique et en particulier du nitrate de potassium nous semble indiquée dans la mesure où les nitrates limitent l'absorption du chlore par la plante, favorisent l'accumulation des acides organiques et sont susceptibles d'exercer une action directe favorable sur la combustibilité lorsqu'ils sont liés au potassium.

Bibliographie

Albo (J. P.). — « Contribution à l'étude de la composition chimique des pigments bruns du tabac séché à l'air. » *A. S.E.I.T.A.-D.E.E.*, sect. 2, nº 7, 1970. pp. 257-263.

Andersen (R. A.) et Jodd (J. R.). — « Estimation of total Tobacco plant phenols by their bonding to polyvinyl pyrrolidone. » *Tobacco Science*, vol. XII, 1968, pp. 107-111.

Anderson (P. J.), Swanback (T. R.) et Street (O. E.). — « Potash requirement of the Tobacco crop. » *Connect. Agr. Exp. Sta. Bull.*, 334, 1932.

Attoe (O. J.). — « Leaf burn of tobacco as influenced by content of potassium and chlorine. » *J. Agron.*, 38, 1946, pp. 186-196.

Bailey (E. M.) et Anderson (P. J.). — « Chemical composition of a poor burning crop compared with a good burning crop. » *Conn. Agr. Exp. Sta. Tobacco Substation Report for 1929*. Bull., 311, 1930.

Bonis (E. de). — *Bolletino tecnico Scafati*, XIII, 219, 1935.

Coolhaas (C.). — Examen de la combustibilité du tabac (1re partie). » *Stat. d'essais de Vorstenlanden*. Bull. nº 68, 1930.

Coolhaas (C.). — « Examen de la combustibilité du tabac (2e partie). » *Station d'essais de Vorstenlanden*. Bull. nº 79, 1934.

Chouteau (J.). — « Balance acides-bases de la composition chimique de la plante de tabac alimentée en azote nitrique ou en azote ammoniacal. » *Ann. Phys. Vég.*, nº 4, 1960, pp. 237-247.

Chouteau (J.). — « Les équilibres acides-bases dans le tabac Paraguay. » *Ann. Inst. Exp. du Tabac de Bergerac*, vol. III, nº 3, 1960, pp. 379-512.

Chouteau (J.) et Albo (J. P.). — « Pigmentation du tabac sec en fonction de l'alimentation azotée et potassique de la plante. Rôle des polyphénols. » *A. S.E.I.T.A.-D.E.E.*, sect. 2, nº 3, 1966, pp. 123-133.

Chouteau (J.). — « Signification et intérêt de la mesure de l'alcalinité hydrosoluble des cendres de tabac (*AH*). » *Bull. Inform.* CORESTA, nº 2, 1967.

Chouteau (J.). — « Influence de la concentration du milieu nutritif en nitrate, sulfate et chlorure sur la teneur des feuilles de tabac en potassium lié aux acides organiques. Relations avec la combustibilité. » *Bull. Soc. Franc. Physiol. Vég.*, t. 13, nº 4, 1967, pp. 317-326.

Chouteau (J.), Mounat (A.), Renier (A.), Loche (J.), Cazamajour (F.) et Tancogne (J.). — « Incidence de la fertilisation azotée nitrique sur le rendement et les caractéristiques physiques et chimiques des tabacs noirs. » *A. S.E.I.T.A.-D.E.E.*, sect. 2, nº 6, 1969, pp. 79-93.

Chouteau (J.) et Loche (J.). — « Influence du taux d'écimage sur certaines caractéristiques physiques et chimiques des tabacs. » *A. S.E.I.T.A.-D.E.E.*, sect. 2, nº 6, 1969, pp. 133-144.

DARKIS (F. R.), DIXON (L. F.), WOLF (F. A.) et GROSS (T. H.). — « Correlatio between composition and stalk position of tobacco produced under varyin weather conditions. » *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1937, pp. 1030-1039.

DELETANG (J.). — « Evolution de la répartition de la matière sèche dans une plant de type tabac noir : influence du facteur écimage. » *A. S.E.I.T.A.-D.E.E* sect. 2, n° 6, 1969, pp. 101-133.

DELETANG (J.) et LOCHE (J.). — « Incidence de l'écimage et des fumures *N* et *P* su la répartition et le bilan de la nicotine dans une plante de type tabac noir. *A. S.E.I.T.A.-D.E.E.*, sect. 2, n° 7, 1970, pp. 83-107.

DELETANG (J.), CAZAMAJOUR (F.), MOUNAT (A.), CHOUTEAU (J.) et ALBO (J. P.). — « Incidence de diverses modalités d'écimage sur les caractéristiques physique et chimiques de tabacs noirs récoltés en tiges ou en feuilles. » *A. S.E.I.T.A D.E.E.*, sect. 2, n° 8, 1971, pp. 49-73.

DOERR. — « Aktuelle Fragen der Tabakfermentation. » *Die Tabak-Zeitung*, 66, n° 4(1956.

FRANKENBURG (W. G.), GOTTSCHO (A. M.), VAITEKUNAS (A. A.) et ZACHARIUS (R.). — « L'effet du séchage et de la fermentation sur les composés azotés dans les feuille de tabac pour cigares. » *1er Congr. Scient. Int. Tabac*, Paris, 1955.

GARNER (W. W.). — « The relation of the composition of the leaf to the burnin qualities of tobacco. » *U.S. Dep. Agr. Bur. Plant. Ind.* Bull., n° 105, 1907.

IVANOV (N. G.). — Über die Brennfähigkeit von Tabak. » *Beiträge zur Tabakforschung* Band 7, Heft 2, Juni 1973.

JACOBSON (J. S.). — « The Brown pigments of autolysed tobacco leaves. I. Isolatio and characterisation. » *Arch. Biochem. Biophys.*, 93, 1961, pp. 580-590.

JOHNSON (J.) et ATTOE (O. J.). — *Wisc. Agr. Exp. Stat. Bull.*, 1944, p. 153-175.

KABURAKI (Y.) et SATO (Y.). — « Gas chromatographic analysis of volatile organi acids in tobacco leaves. » *J. Agr. Chem. Soc.* , Japan, 36, 1962, pp. 865-869.

LOEW (O.). — « Studies on Tobacco fermentation. » *Centr. Bl. f. Bakter u. Parasiten* II., 7, 1900, pp. 673-680.

LOCHE (J.) et CHOUTEAU (J.). — « Incidence des carences en *Ca, Mg* ou *P* sur l'accu mulation des polyphénols dans la feuille de tabac. » *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 196 pp. 1017-1026.

LOCHE (J.), ALBO (J. P.) et CHOUTEAU (J.). — « Evolution des principaux poly phénols du tabac pendant le séchage à l'air naturel. » *A. S.E.I.T.A.-D.E.E* sect. 2, n° 1, 1964, pp. 83-92.

LOCHE (J.). — « Contribution à l'étude des polyphénols de la plante de tabac. *A. S.E.I.T.A.-D.E.E.*, sect. 2, n° 3, 1966, pp. 11-113.

LOISELEUR (J.). — « Techniques de laboratoire. », t. I, fasc. I, Masson et Cie, 196 p. 501.

MARIGO (G.). — « Sur une méthode de fractionnement et d'estimation des composé phénoliques chez les végétaux. » *Analusis*, vol. 2, n° 2, 1973, pp. 106-110.

MIDDELBURG (H. A.). — *Mededeelingen van het proefstation voor vorstenlandsch Tabak*, n° 275, 1932.

NESSLER (J.). — *Landwirtsh. Vers. Stat.*, 29, 309, 1883.

PETERSON (L. A.). — « Chemical composition and physical prospectus of Tobacc in relation to leaf burn. » *Div. Agric. Food. Chem.*, 145th Meet Acs. Ny, 1963.

PETRENKO (A. G.), D'JACHKIN (I. I.). — « Modifications des propriétés du Makhork au cours de la fermentation naturelle. » *Sborn. n. i. Rabot. V.I.T. I.M.*, 150, 195

PYRIKI (C.). — « Über die Tabakfermentation. IV, Die Meugen massige Veränderun der einzelnen Stickstoffsubstanzen. » *Z. Lebensmitt. Unters. Forsch. Dtsch.* 9 n° 2, 1954.

ROBERTS (A. H.) et WOOD (D. J.). — « The Polyphénols and aminoacids of tobacc leaf. » *Arch. Biochem. Biophys. U.S.A.*, 33, n° 2, 1951.

SASTRY (A. S.) et KURUP (C. K. R.). — Chemical évaluation of buring quality i cheroot tobacco. » *Indian Tob.*, 6, p. 184, 1956.

SCHLOESING (T. H.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1027, 1860, 50 p.

TISNES (P. J.). — « Etude chromatographique des variations des acides amines libr du tabac au cours de la fermentation accélérée et naturelle. » *Ann. Inst. Ex Tabac Bergerac*, vol. II, n° 2, 1956.

TSO (T. C.). — « *Physiology and biochemistry of tobacco plants.* » *Dowden-Hutchinso et Ross Ing. Shoudsburg* Pa, 1972.

VIART (P.). — « Etude chromatographique de la variation des acides aminés libres du tabac pendant le séchage à l'air naturel. » *Ann. Inst. Exp. Tabac. Bergerac*, vol. III, n° 2, 1959.

VIART (P.). — « Aspects technologiques et biochimiques de la dessiccation et de la fermentation du tabac Paraguay. » *Extrait des Annales de l'Institut Expérimental du Tabac de Bergerac*, vol. IV, n° 1, 1962.

VICKERY (H. B.) et MEISS (A. N.). — « Chemical investigations of the tobacco plant. IX : the effect of curing and of fermentation on the composition of the leaves. » *Conn. Agr. Exp. Sta. New-Haven*, bull. 569, 1953.

WRIGHT (H. E.), BURTON (W. W.) et BERRY (R. C.). — « Soluble browning reaction pigments of aged Burley Tobacco I. the nondialyzable fraction. » *Arch. Bioch. Biophys.* 86, 1960, pp. 94-101.

WRIGHT (H. E.). — « The phenolics of Tobacco and their significance plant phenolics and their industrial significance », ed. p. V. C. *Runeckles, imp. Tob. Comp. of Canada*, 1962, pp. 39 à 58.